

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-049110

(43)Date of publication of application : 20.02.2001

(51)Int.Cl.

C08L 71/00

C08G 65/00

(21)Application number : 11-226981

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 10.08.1999

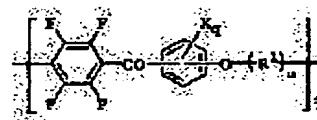
(72)Inventor : KIMURA KUNIO
YAMASHITA YOSHIHIKO
OKUMURA YASUNORI

(54) LOW DIELECTRIC RESIN COMPOSITION

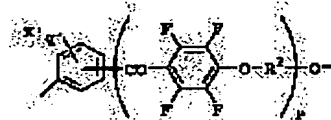
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having excellent electric characteristics (low dielectric property) and heat resistance, especially useful for a high-frequency electronic parts for circuit board, insulating material, etc., by making the composition include a specific fluorine-containing aryl ether ketone polymer.

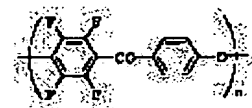
SOLUTION: This composition comprises a fluorine-containing aryl ether ketone polymer of formula I [X is a halogen, a lower alkyl or a lower alkoxy; q is 0-4; n is a polymerization degree; m is 0 or 1; R1 is a group of formula II (X' and q' are as shown for X and q, respectively; p is 0 or 1) ; R2 is a bifunctional aromatic group] (e.g. a polymer of formula III, etc.). The polymer is obtained, for example, by subjecting 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoyl chloride and an alkoxybenzene to a Friedel-Crafts reaction in an organic solvent to give p-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzoyl) alkoxybenzene, dealkylating p-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzoyl) alkoxybenzene to give a compound of formula IV (q is 0 or 1) and heating the compound in the presence of a basic compound in an organic solvent.



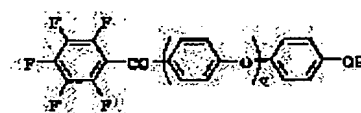
I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3539897

[Date of registration] 02.04.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to a low dielectric resin constituent. In more detail, this invention has outstanding electrical characteristics (low dielectric) and thermal resistance, and relates to a low dielectric resin constituent useful to RF electronic parts, such as a wiring substrate and an insulating material, especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] Engineering plastics were plastics used for applications, such as an electron and an electrical part, autoparts, and a machine part, and since it was generally in the inclination for a dielectric constant and a dielectric dissipation factor to become high so that the heat-resistant temperature becomes high, the plastics with which both sides have thermal resistance and a low dielectric did not exist.

[0003] For example, although polyimide (PI) and polyether imide (PEI) typical as heat-resistant engineering plastics, polyphenylene sulfide (PPS), polyarylate (PAR), a liquid crystal polymer (LCP), polyether sulphone (PES), the poly ketone (PK), etc. have the outstanding thermal resistance and the outstanding mechanical characteristic and are used for various applications, since especially these polymers have the high dielectric constant in a RF field, they have the problem that a limitation is in RF electronic equipment using these. Moreover, engineering plastics, such as polyacetal (POM), polyethylene terephthalate (PET), polybutylene terephthalate (PBT), and a polyamide (PA), are also high dielectrics an inadequate top, and are not suitable for use to RF electronic equipment in a heat-resistant field.

[0004] On the other hand, although general-purpose plastics, such as low denaturation polyphenylene ether (PPE), a polycarbonate (PC) and polyethylene (PE), and polypropylene (PP), polystyrene (PSt) of heat-resistant temperature, can be called insulating material suitable for the electronic equipment using a RF signal at the point that a dielectric constant is low, also in engineering plastics, an operating environment is too limited greatly by the lowness of heat-resistant temperature. Therefore, the polymer which now combines thermal resistance and a low dielectric does not exist.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is to offer the low dielectric resin constituent which has both outstanding electrical characteristics (low dielectric) and thermal resistance.

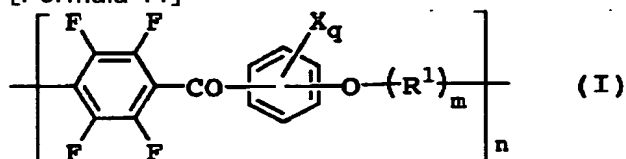
[0006]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly in view of the above-mentioned situation, thing view is carried out, and this invention persons discover that the resin constituent which combines thermal resistance and a low dielectric when [which use such a polymer] the fluorine-containing aryl ether ketone polymer with which invention-in-this-application persons have so far inquired is excellent in both a low dielectric and thermal resistance is obtained, and came to complete this invention based on this knowledge.

[0007] That is, the above-mentioned purpose is attained by following the (1) - (7).

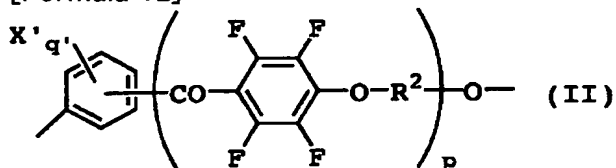
[0008] (1) The following type (I) : [0009]

[Formula 11]



[0010] However, X expresses a halogen atom, a low-grade alkyl group, or a lower alkoxy group, q is the integer of 0-4, n expresses polymerization degree, and m is the integer of 0 or 1, and R¹ is following formula (II): [0011].

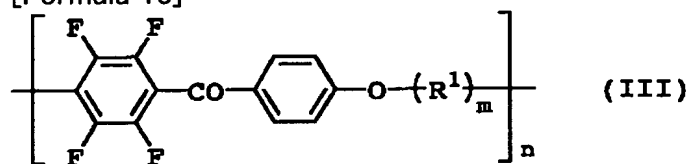
[Formula 12]



[0012] under the present circumstances, the low dielectric resin constituent with which X' expresses a halogen atom, a low-grade alkyl group, or a lower alkoxy group, q' is the integer of 0-4, and p is the integer of 0 or 1, and R² expresses a divalent aromatic series radical and which comes out and contains the fluorine-containing aryl ether ketone polymer shown.

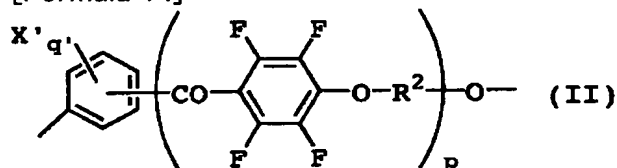
[0013] (2) Said fluorine-containing aryl ether ketone polymer is following type (III): [0014].

[Formula 13]



[0015] However, n expresses polymerization degree, and m is the integer of 0 or 1, and R¹ is following type (II): [0016].

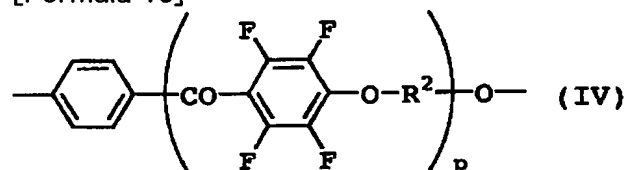
[Formula 14]



[0017] under the present circumstances, a low dielectric resin constituent given in the above (1) whose R² X' expresses a halogen atom, a low-grade alkyl group, or a lower alkoxy group, q' is the integer of 0-4, and p is the integer of 0 or 1, and expresses a divalent aromatic series radical and which is come out of and shown.

[0018] (3) Setting at said ceremony (I), R¹ is following type (IV): [0019].

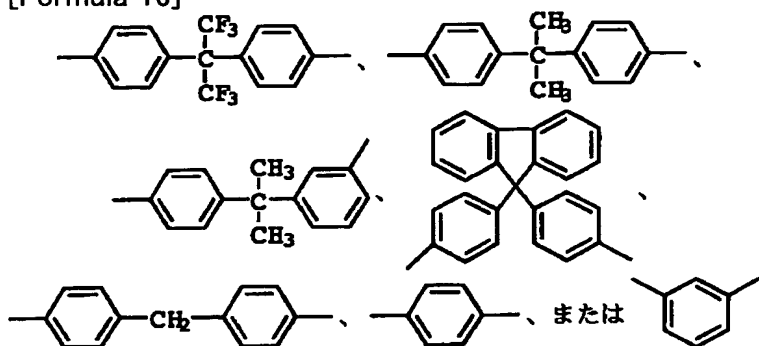
[Formula 15]



[0020] under the present circumstances, the above (1) whose R2 p is the integer of 0 or 1, and expresses a divalent aromatic series radical and which is come out of and shown or a low dielectric resin constituent given in (2).

[0021] (4) Setting at said ceremony (II), R2 is the following seven sort: [0022].

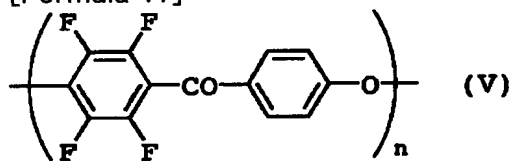
[Formula 16]



[0023] A low dielectric resin constituent given in any 1 of aforementioned (1) - (3) which they are in *****.

[0024] (5) Said fluorine-containing aryl ether ketone polymer is following type (V): [0025].

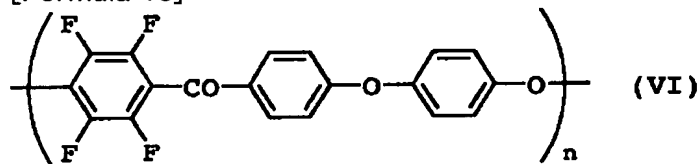
[Formula 17]



[0026] however, a low dielectric resin constituent given in the above (1) whose n expresses polymerization degree and which is come out of and shown.

[0027] (6) Said fluorine-containing aryl ether ketone polymer is following type (VI): [0028].

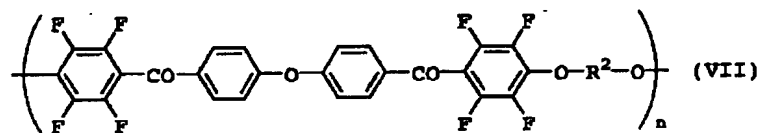
[Formula 18]



[0029] however, a low dielectric resin constituent given in the above (1) whose n expresses polymerization degree and which is come out of and shown.

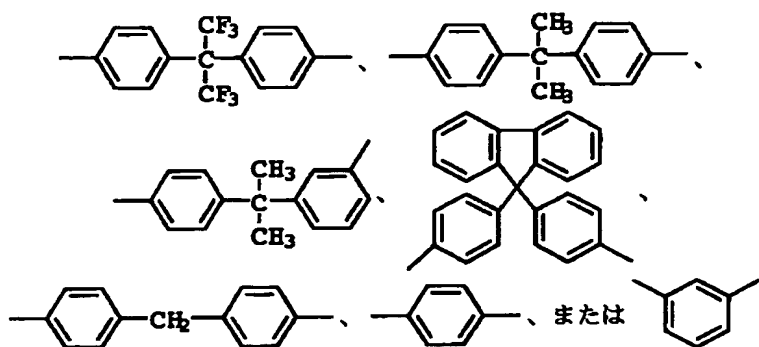
[0030] (7) Said fluorine-containing aryl ether ketone polymer is following type (VII): [0031].

[Formula 19]



[0032] However, n expresses polymerization degree and R2 is the following seven sort: [0033].

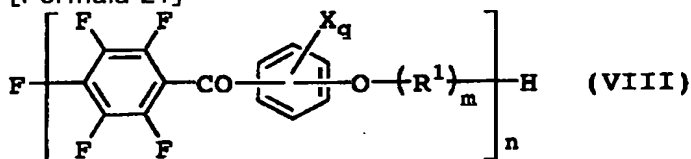
[Formula 20]



[0034] a low dielectric resin constituent given in the above (1) which it is in ***** and which is come out of and shown.

[0035] (8) The following type (VIII) : [0036]

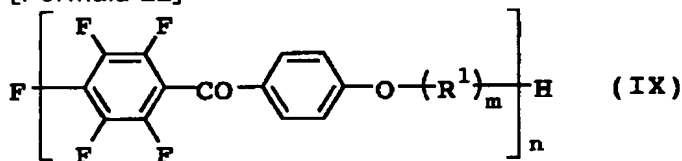
[Formula 21]



[0037] under the present circumstances, the low dielectric resin constituent with which X' expresses a halogen atom, a low-grade alkyl group, or a lower alkoxy group, q' is the integer of 0-4, and p is the integer of 0 or 1, and R2 expresses a divalent aromatic series radical and which comes out and contains the fluorine-containing aryl ether ketone polymer shown.

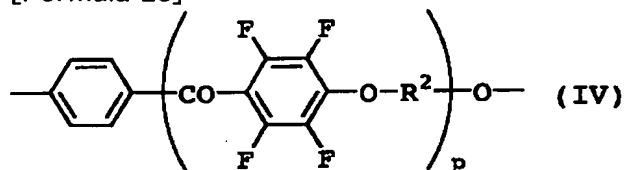
[0038] (9) The following type (IX) : [0039]

[Formula 22]



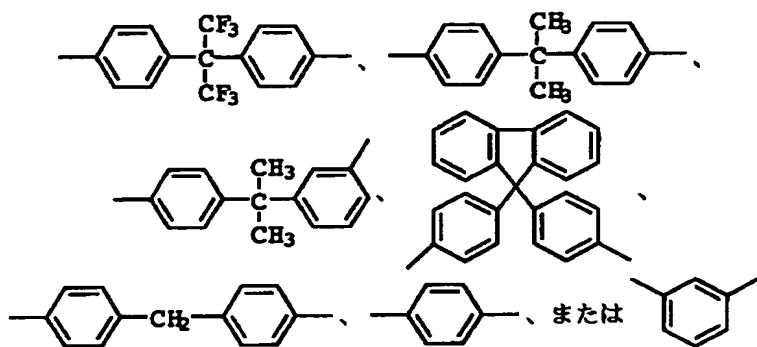
[0040] However, n expresses polymerization degree, and m is the integer of 0 or 1, and R1 is following type (IV): [0041].

[Formula 23]



[0042] Under the present circumstances, p is the integer of 0 or 1, and R2 is the following seven sort: [0043].

[Formula 24]



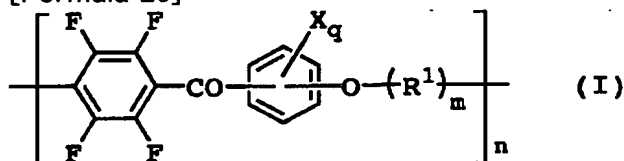
[0044] the low dielectric resin constituent which it is in *****, which is the radical come out of and expressed and which comes out and contains the fluorine-containing aryl ether ketone polymer shown.

[0045]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0046] This invention is following type (I): [0047].

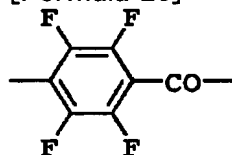
[Formula 25]



[0048] The low dielectric resin constituent which comes out and contains the fluorine-containing aryl ether ketone polymer (only henceforth a "fluorine-containing aryl ether ketone polymer") shown is offered.

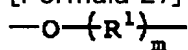
[0049] Each repeat unit of the fluorine-containing aryl ether ketone polymer shown by the above-mentioned formula (I) is following formula: [0050].

[Formula 26]



[0051] p-tetrafluoro benzoylene radical (on these specifications, it is also only called "p-tetrafluoro benzoylene radical") come out of and shown, and the following type : [0052]

[Formula 27]



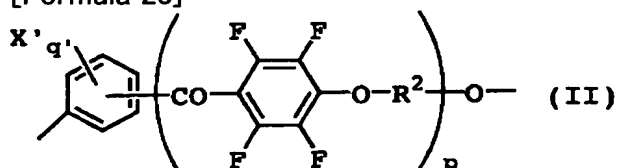
[0053] It comes out, the oxy-alkylene group (on these specifications, it is also only called an "oxy-alkylene group") shown combines with the location of the arbitration of the benzene ring, respectively (it is at least to Para especially preferably to the ortho position, the meta position, or the para position), and it has the structure where at least ** is permuted or is not permuted by X.

[0054] In the above-mentioned formula (I) X A halogen atom, for example, a fluorine atom, a bromine atom, a chlorine atom, and an iodine atom -- desirable -- a fluorine atom; low-grade alkyl group -- for example, the carbon atomic numbers 1-6, such as methyl, ethyl, propyl, isopropyl, and butyl, -- desirable -- the alkyl group of the straight chain of the carbon atomic numbers 1-4, or branched chain -- Preferably These alkyl halide radical; lower alkoxy groups, such as methyl, ethyl, and trifluoromethyl, for example, the carbon atomic numbers 1-6, such as methoxy and ethoxy ** propoxy, isopropoxy, and butoxy one, -- desirable -- the alkoxy group of the straight chain of the carbon atomic numbers 1-4, or

branched chain — These halogenation alkoxy groups, such as methoxy and ethoxy ** and trifluoro methoxy, etc. are expressed preferably. Especially a fluorine atom is preferably used as X among these. Although X is a radical permuted instead of the hydrogen atom like ** which p-tetrafluoro benzoylene radical and an oxy-alkylene group do not combine as mentioned above, the value of q in the number of association of X to the benzene ring, i.e., a formula, (I) is the integer of 0-4.

[0055] Moreover, in the above-mentioned formula (I), m is the integer of 0 or 1, and R1 is following type (II): [0056].

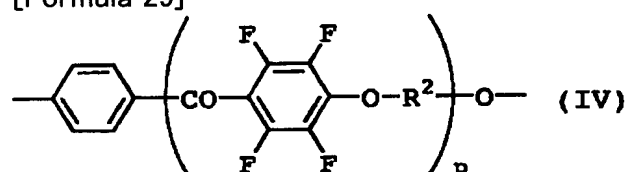
[Formula 28]



[0057] It is the radical come out of and expressed.

[0058] In the above-mentioned formula (II) X' A halogen atom, for example, a fluorine atom, a bromine atom, a chlorine atom, and an iodine atom — desirable — a fluorine atom; low-grade alkyl group — for example, the carbon atomic numbers 1-6, such as methyl, ethyl, propyl, isopropyl, and butyl, — desirable — the alkyl group of the straight chain of the carbon atomic numbers 1-4, or branched chain — Preferably These alkyl halide radical; lower alkoxy groups, such as methyl, ethyl, and trifluoromethyl, for example, the carbon atomic numbers 1-6, such as methoxy and ethoxy ** propoxy, isopropoxy, and butoxy one, — desirable — the alkoxy group of the straight chain of the carbon atomic numbers 1-4, or branched chain — These halogenation alkoxy groups, such as methoxy and ethoxy ** and trifluoro methoxy, etc. are expressed preferably. Especially a fluorine atom is preferably used as X' among these. Moreover, the number of association to the benzene ring of X', i.e., the value of q' in a formula (II), is an integer of 0-4. That is, it sets to this invention and R1 is following type (IV): [0059] preferably.

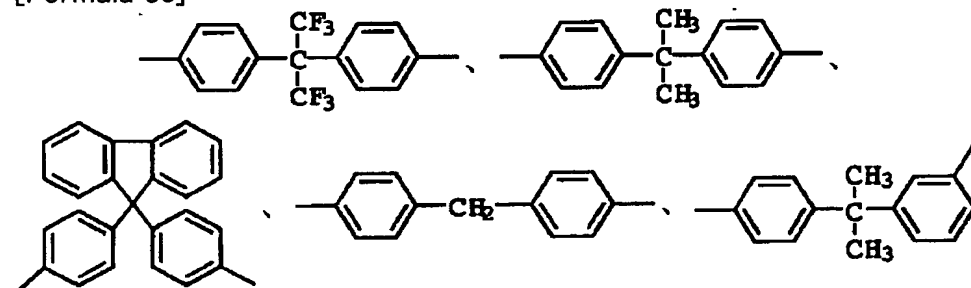
[Formula 29]



[0060] It is the radical come out of and expressed.

[0061] Moreover, in the above-mentioned formula (II) and (IV), p is the integer of 0 or 1. R2 is divalent aromatic series radical, for example, o-, m- or p-phenylene, divalent naphthalene, biphenyl, anthracene, o-, m- or para terphenyl, phenanthrene, dibenzofuran, biphenyl ether, biphenyl sulfone, and the following five formula: [0062].

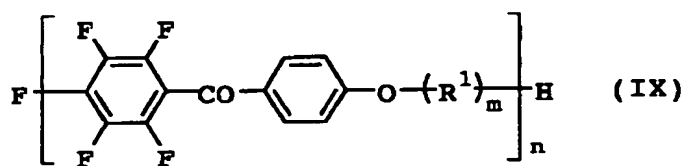
[Formula 30]



[0063] Which divalent aromatic series radical is mentioned. In addition, in the divalent aromatic series radical by this invention, the hydrogen coupled directly with a ring may be permuted by the halogen atom,

$$\left[\text{F}_4\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{R}^1)_m \right]_n \quad (\text{III})$$
$$\text{F} - \left[\text{C}_6\text{F}_4 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4(\text{X}_q) - \text{O} - (\text{R}^1)_m \right]_n - \text{H} \quad (\text{VIII})$$

1/5/2006

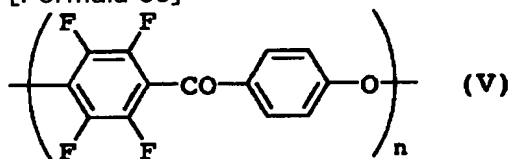


[0074] It comes out and it is thought that it is the polymer shown.

[0075] Although the fluorine-containing aryl ether ketone polymer hereafter shown by the above-mentioned formula (III) preferably used in this invention is explained in full detail below The fluorine-containing aryl ether ketone polymer shown by the above-mentioned formula (I) For example, or it uses the permuted compound as a start raw material instead, it can prepare similarly by this contractor by introducing a desired substituent into the benzene ring to which the product between each process or after [all] process termination is equivalent in the following composition approach using a well-known approach etc.

[0076] When m is 0 in the above-mentioned formula (III), it is following formula (V): [0077].

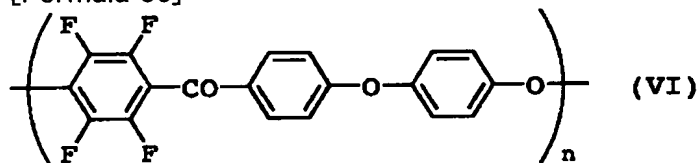
[Formula 35]



[0078] however, n becomes the fluorine-containing aryl ether ketone polymer showing polymerization degree come out of and shown.

[0079] Moreover, when m is 1 and p is 0 in the above-mentioned formula (III), it is following formula (VI): [0080].

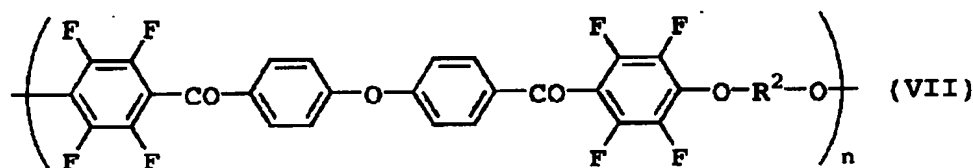
[Formula 36]



[0081] however, n becomes the fluorine-containing aryl ether ketone polymer showing polymerization degree come out of and shown.

[0082] Furthermore, when m is 1 and p is 1 in the above-mentioned formula (III), it is following formula (VII): [0083].

[Formula 37]



[0084] however, n expresses polymerization degree and R² becomes the fluorine-containing aryl ether ketone polymer which is as aforementioned and which is come out of and shown. in addition -- although n expresses polymerization degree with the above-mentioned formula (VII) -- desirable -- 2-2000 -- it is 5-200 more preferably.

[0085] In this invention, a low dielectric resin constituent may consist of a fluorine-containing aryl ether ketone polymer of a single class, or may consist of two or more sorts of fluorine-containing aryl ether ketone polymers, and is suitably chosen in consideration of many properties, such as desired electrical

characteristics (low dielectric) and thermal resistance. At least two sorts of combination chosen from the group which specifically consists of 4 F-PEK [which is manufactured in the following examples], 4 F-PEEK, BPDE-6FBA, BPDE-BA, BPDE-HF, BPDE-BF, BPDE-HQ, BPDE-RS, and BPDE- (3, 4'-BA) is mentioned.

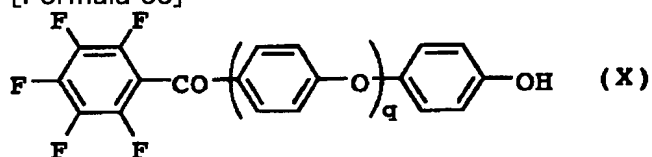
[0086] Or in addition to a fluorine-containing aryl ether ketone polymer, the low dielectric resin constituent of this invention may blend other resin with which structures differ in the range to which an electrical property and thermal resistance do not fall remarkably. As other resin used, under the present circumstances, specifically Polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS), General-purpose resin, such as polymethylmethacrylate (PMMA), ABS plastics, and an AS resin; Polyacetate (POM), Engineering-plastics [, such as a polycarbonate (PC), a polyamide (PA: nylon), polyethylene terephthalate (PET), and polybutylene terephthalate (PBT),]; and a polyphenylene sulfide (PPS), polyether sulphone (PES), The poly ketone (PK), polyimide (PI), polycyclohexanedimethanoltetraphthalate (PCT), Thermosetting resin, such as thermoplastics, such as polyarylate (PAR) and various liquid crystal polymers (LCP), an epoxy resin, phenol resin, and novolak resin, etc. is mentioned. Moreover, when blending other resin into the low dielectric resin constituent of this invention, although the loadings of other resin will not be restricted especially if an electrical property and thermal resistance are the range to which it does not fall remarkably, they are usually 0 - 30 % of the weight to all raw materials preferably zero to 50% of the weight to all raw materials.

[0087] The fluorine-containing aryl ether ketone polymer by this invention is manufactured by for example, K.Kimura et al., Polymer Preprints, Vol.39, No.2, and the approach indicated by 1998.

[0088] If it states to a detail more, the manufacture approach of a fluorine-containing aryl ether ketone polymer at the time of the fluorine-containing aryl ether ketone polymer by this invention being shown by the above-mentioned formula (V) or the above-mentioned formula (VI) will be explained below.

[0089] 2, 3, 4, 5, and 6-pentafluoro benzoyl chloride in an organic solvent first, under existence of a Friedel-Crafts catalyst For example, by carrying out an Friedel Crafts reaction to 4-alkoxy diphenyl ether, such as alkoxy benzene, such as methoxybenzene and ethoxy benzene, or 4-methoxy diphenyl ether, and 4-ethoxy diphenyl ether p-(2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro benzoyl) alkoxy benzene or 4-alkoxy-4'-(2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro benzoyl) diphenyl ether is obtained, respectively. carrying out the dealkylation reaction of this reaction product -- following formula (X): [0090]

[Formula 38]



[0091] however, q obtains the 2, 3, 4, 5, and 6-pentafluoro benzoyl compound which is the integer of 0 or 1 and which is come out of and shown.

[0092] In the above-mentioned Friedel Crafts reaction, the 0.8-1.2 mols per one mol of 2, 3, 4, 5, and 6-pentafluoro benzoyl chloride of the amount of alkoxy benzene or the 4-alkoxy diphenyl ether used are 0.9-1.1 mols preferably. Under the present circumstances, at less than 0.8 mols, 2, 3, 4, 5, and 6-pentafluoro benzoyl will be introduced to alkoxy benzene or 4-alkoxy diphenyl ether superfluously [the amount of alkoxy benzene or the 4-alkoxy diphenyl ether used], and it is not desirable. On the other hand, if the amount of alkoxy benzene or the 4-alkoxy diphenyl ether used exceeds 1.2 mols, unreacted alkoxy benzene or 4-alkoxy diphenyl ether remains so much, and is not desirable in respect of productivity.

[0093] As a Friedel-Crafts catalyst effectively used in the above-mentioned Friedel Crafts reaction, an aluminum chloride, an antimony chloride, a ferric chloride, ferrous chloride, a titanium tetrachloride, a boron trifluoride, a tin tetrachloride, a bismuth chloride, a zinc chloride, a mercury chloride, a sulfuric acid, etc. are mentioned. Moreover, the 0.5-10 mols of the amount of the Friedel-Crafts catalyst used are 1-5 mols preferably to one mol of 2, 3, 4, 5, and 6-pentafluoro benzoyl chloride.

[0094] The organic solvent used in the above-mentioned Friedel Crafts reaction must not react with acid chloride. As such an organic solvent, dichloromethane, a dichloroethane, a carbon tetrachloride, a carbon disulfide, a nitrobenzene, etc. are mentioned, for example. The concentration of 2, 3, 4 and 5 in this organic solvent, and 6-pentafluoro benzoyl chloride is 5 – 30 % of the weight preferably one to 50% of the weight. 0–150 degrees C of reactions are preferably performed at the temperature of 0–100 degrees C, maintaining the system of reaction at a churning condition.

[0095] After pouring water into a reaction mixture and extracting by extractants, such as dichloromethane, a dichloroethane, or a carbon tetrachloride, the product obtained by such reaction separates an organic layer from an extract, and is obtained by distilling off extractant. Furthermore, this product may be obtained as a white crystal by recrystallizing by the methanol or ethanol, as long as it is required.

[0096] Next, dealkylation processing is explained below. That is, a dealkylation reaction can be performed using an acid, alkali, or an organic metal reagent. As a reagent, a hydrogen bromide, hydrogen iodide, trifluoroacetic acid, the hydrochloride of a pyridine, concentrated hydrochloric acid, magnesium iodide etherate (magnesium iodide etherate), an aluminum chloride, the aluminium bromide, boron trichloride, 3 iodation boron, a potassium hydroxide, a Grignard reagent, etc. are mentioned, for example. The 0.1 mols or more of the amount of the reagent used are 0.1–30 mols preferably to p-(2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro benzoyl) alkoxy benzene or one mol of 4-alkoxy-4'-(2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro benzoyl) diphenyl ether.

[0097] In this invention, even if a dealkylation reaction is performed under a non-solvent, you may be carried out in a solvent, but when reaction effectiveness, reaction control, etc. are taken into consideration, it is desirable to be carried out in a solvent.

[0098] In this invention, water, an acetic acid, an acetic anhydride, benzene, a tetrahydrofuran, etc. are mentioned, for example as a solvent used effectively [in case a dealkylation reaction is performed in a solvent]. Moreover, the concentration of the p-(2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro benzoyl) alkoxy benzene in the inside of this solvent or 4-alkoxy-4'-(2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro benzoyl) diphenyl ether is 5 – 30 % of the weight preferably one to 50% of the weight. 0–250 degrees C of reactions are preferably performed at the temperature of 50–200 degrees C.

[0099] Furthermore, the fluorine-containing aryl ether ketone polymer shown by the above-mentioned formula (V) and (VI) is obtained by heating preferably 30–250 degrees C of 2, 3, 4, 5, and 6-pentafluoro benzoyl compounds shown by the above-mentioned formula (X) obtained by doing in this way with the reaction temperature of 50–200 degrees C in an organic solvent under existence of a basic compound.

[0100] As an organic solvent used at the above-mentioned polymerization reaction, polar solvents, toluene, etc., such as N-methyl-2-pyrrolidinone, N,N-dimethylacetamide, and a methanol, are mentioned, for example. These organic solvents are independent or may be used with the gestalt of two or more sorts of mixture.

[0101] Moreover, the concentration of a 2, 3, 4, 5, and 6-pentafluoro benzoyl compound shown by the above-mentioned formula (X) in an organic solvent is 10 – 30 % of the weight preferably five to 50% of the weight.

[0102] In case toluene and other same solvents are used for the initial stage of a reaction, the water which carries out a byproduction in the case of phenoxide generation can be removed as azeotrope of toluene regardless of a polymerization solvent.

[0103] By carrying out uptake of the hydrogen fluoride generated by the polycondensation reaction, the basic compound used in this invention acts so that a polycondensation reaction may be promoted. As such a basic compound, potassium carbonate, a lithium carbonate, and a potassium hydroxide are mentioned, for example.

[0104] Moreover, in the above-mentioned polymerization reaction, the 0.5–10 mols of the amount of the basic compound used are 0.5–5 mols preferably to 2, 3, 4 and 5 of the above-mentioned formula (X) used, and one mol of 6-pentafluoro benzoyl compounds.

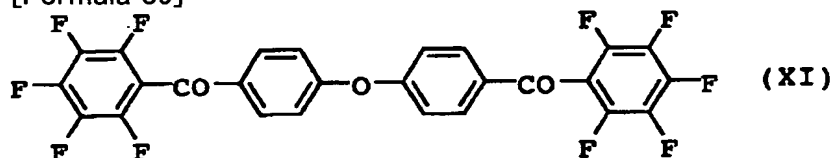
[0105] After polymerization reaction termination, a desired polymer is obtained by evaporation etc. removing a solvent from a reaction solution and washing a distillate as occasion demands. Or a polymer

may be obtained by settling a polymer as a solid-state and separating precipitate by filtration by adding a reaction solution into a solvent with the low solubility of a polymer.

[0106] Next, the manufacture approach of a fluorine-containing aryl ether ketone polymer at the time of the fluorine-containing aryl ether ketone polymer by this invention being shown by the above-mentioned formula (VII) is explained below.

[0107] first, the thing done to diphenyl ether under existence of a Friedel-Crafts catalyst in an organic solvent for the Friedel Crafts reaction of the 2, 3, 4, 5, and 6-pentafluoro benzoyl chloride -- following type (XI): [0108]

[Formula 39]



[0109] It comes out and the 4 and 4'-screw (2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro benzoyl) diphenyl ether (it is also hereafter called "BPDE" for short) shown is obtained.

[0110] In the above-mentioned Friedel Crafts reaction, the 0.4-0.6 mols per one mol of 2, 3, 4, 5, and 6-pentafluoro benzoyl chloride of the amount of the diphenyl ether used are 0.45-0.55 mols preferably. That is, at less than 0.4 mols, 2, 3, 4, 5, and 6-pentafluoro benzoyl will be introduced superfluously [the amount of the diphenyl ether used] to diphenyl ether, and it is not desirable. On the other hand, if the amount of the diphenyl ether used exceeds 0.6 mols, unreacted diphenyl ether remains so much and is not desirable in respect of productivity.

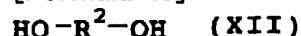
[0111] As a Friedel-Crafts catalyst effectively used in the above-mentioned Friedel Crafts reaction, an aluminum chloride, an antimony chloride, a ferric chloride, ferrous chloride, a titanium tetrachloride, a boron trifluoride, a tin tetrachloride, a bismuth chloride, a zinc chloride, a mercury chloride, a sulfuric acid, etc. are mentioned. Moreover, the 0.5-10 mols of the amount of the Friedel-Crafts catalyst used are 1-5 mols preferably to one mol of 2, 3, 4, 5, and 6-pentafluoro benzoyl chloride.

[0112] Acid chloride and the solvent which does not react can be used as an organic solvent used in the above-mentioned Friedel Crafts reaction. As such an organic solvent, dichloromethane, a dichloroethane, a carbon tetrachloride, a carbon disulfide, a nitrobenzene, etc. are mentioned, for example. The concentration of 2, 3, 4 and 5 in this organic solvent, and 6-pentafluoro benzoyl chloride is 5 - 30 % of the weight preferably one to 50% of the weight. Moreover, 0-150 degrees C of reactions are preferably performed at the temperature of 0-100 degrees C, maintaining the system of reaction at a churning condition.

[0113] After pouring water into a reaction mixture and extracting by extractants, such as dichloromethane, a dichloroethane, or a carbon tetrachloride, the product obtained by such reaction separates an organic layer from an extract, and is obtained by distilling off extractant. Furthermore, this product may be obtained as a white crystal by recrystallizing by the methanol or ethanol, as long as it is required.

[0114] Furthermore, it is 4 and 4'-screw (2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro benzoyl) diphenyl ether (BPDE) shown by the above-mentioned formula (XI) obtained by doing in this way in an organic solvent under existence of a basic compound Following type (XII): [0115]

[Formula 40]



[0116] however, the thing as the above-mentioned formula (II) and the definition in (IV) with R2 [same] which it comes out and is heated with the divalent phenolic compound shown -- the fluorine-containing aryl ether ketone polymer shown by the above-mentioned formula (VII) is obtained.

[0117] In the above-mentioned reaction, 20-150 degrees C of reaction temperature are 50-120 degrees C preferably. Under the present circumstances, side reaction can be controlled at reacting by whenever

[low-temperature] in this way, and gelation of a polymer can be prevented.

[0118] As an organic solvent used at the above-mentioned polymerization reaction, polar solvents, toluene, etc., such as N-methyl-2-pyrrolidinone, N,N-dimethylacetamide, and a methanol, are mentioned, for example. These organic solvents are independent or may be used with the gestalt of two or more sorts of mixture.

[0119] Moreover, the concentration of 4 in an organic solvent and 4'-screw (2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro benzoyl) diphenyl ether is 10 - 30 % of the weight preferably five to 50% of the weight.

[0120] In case toluene and other same solvents are used for the initial stage of a reaction, the water which carries out a byproduction in the case of phenoxide generation can be removed as azeotrope of toluene regardless of a polymerization solvent.

[0121] By carrying out uptake of the hydrogen fluoride generated by the polycondensation reaction, the basic compound used in this invention acts so that a polycondensation reaction may be promoted, and it has the operation which changes a phenolic compound into a reactant high anion more further. As such a basic compound, potassium carbonate, a lithium carbonate, and a potassium hydroxide are mentioned, for example.

[0122] Moreover, in the above-mentioned polymerization reaction, the 1-20 mols of the amount of the basic compound used are 1-10 mols preferably to one mol of 4 and 4'-screw (2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro benzoyl) diphenyl ether used.

[0123] As a divalent phenolic compound used in the above-mentioned polymerization reaction Especially if shown by the above-mentioned formula (XII), although it will not be restricted For example, 2 and 2'-screw (4-BIDOROKISHI phenyl) - To 1, 1, 1, 3, 3, and 3-, KISAFURUORO propane (It is hereafter called "6FBA"), bisphenol A (henceforth "BA"), 9 and 9'-screw (4-hydroxyphenyl) fluorene (henceforth "HF"), Bisphenol F (henceforth "BF"), hydroquinone (It is hereafter called "HQ"), resorcinol (henceforth "RS"), a 2-(3-oxy-phenyl)-2-(4'-oxy-phenyl) propane (henceforth "3 and 4'-BA"), etc. are mentioned. Moreover, the 0.8-1.2 mols of the amount of the divalent phenolic compound used are 0.9-1.1 mols preferably to one mol of 4 and 4'-screw (2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro benzoyl) diphenyl ether.

[0124] After polymerization reaction termination, a desired polymer is obtained by evaporation etc. removing a solvent from a reaction solution and washing a distillate as occasion demands. Or a polymer may be obtained by settling a polymer as a solid-state and separating precipitate by filtration by adding a reaction solution into a solvent with the low solubility of a polymer.

[0125]

[Example] Below, this invention is further explained to a detail, referring to an example.

[0126] In addition, in the following example, evaluation of physical properties was performed as follows.

[0127] It is operated by 500MHz (1H), 125MHz (13C), or 470MHz (19F), and an NMR spectrum is Varian. Unity It recorded using 500. The 4 and 4'-difluoro benzophenone was used as an internal standard for 19 F-NMR measurement.

[0128] Thermal stability is Perkin-Elmer at 20-degree-C heating rate for /under nitrogen or an air ambient atmosphere. It measured using TGA7.

[0129] Measurement of intrinsic viscosity was performed by using an Ostwald-Fenske viscometer in dimethylacetamide (DMAc) at the concentration of 0.5 dL/g, and the temperature of 25 degrees C.

[0130] an example 1:2, 3, 4 and 5, and 6-pentafluoro-4 -- 'the composition 2, 3, 4, and 5 of - hydroxy benzophenone, and 6-pentafluoro-4' -- the round bottom flask equipped with the capacitor for - methoxybenzophenone 6.0g, 40ml of glacial acetic acids, and 30ml of 48% hydrogen bromide water solutions was supplied. After presenting reflux with this mixture overnight, it cooled even to the room temperature. The product was extracted by diethylether, and with magnesium sulfate, it dried, and it filtered and distilled off further. The distillate was *****ed from toluene and the 3.7g (78.8% of yield) 2, 3, 4, 5, and 6-pentafluoro-4'-hydroxy benzophenone (henceforth "HPBP") was obtained as a white crystal. The melting point of this product was 142-143 degrees C. Moreover, the NMR chemical shift of a crystal is shown in Table 1.

[0131] 4-ethoxy diphenyl ether 3.5g [which was compounded from the ethyl iodide and p-phenoxy

phenol under existence of a sodium hydroxide], 5.4g [of aluminum chlorides], and desiccation dichloroethane 30ml was taught to the three neck flask of 250ml ** equipped with the synthetic dropping funnel and calcium chloride dry pipe of example 2:4-hydroxy-4'-(2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro benzoyl) diphenyl ether. The solution (2, 3, 4 and 5 which were compounded from 2, 3, 4, 5, and 6-pentafluoro benzoic-acid and thio NIRUKURA LLOYD's, and 6-pentafluoro benzoyl chloride 3.7g, and desiccation dichloroethane 10ml) was made gradually dropped into a flask, stirring. The reaction mixture was stirred at the room temperature after dropping termination overnight. Little water is added to a reaction mixture very slowly, and stirring it was continued for 15 minutes. Subsequently, the reaction mixture was poured into underwater [250ml], and this was extracted by dichloromethane. An organic layer is collected and rinsed, and it dried and was made to filter and evaporate with a sodium sulfate. Activated carbon treatment was carried out and the white crystal of 4-ethoxy-4'-(2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro benzoyl) diphenyl ether (henceforth "EPDE") was obtained with recrystallization from a methanol (60.4% of yield). [0132] To the flask equipped with the capacitor, it is EPDE. 2.1g, 14ml of glacial acetic acids, and 11ml of 48% hydrogen bromide water solutions were prepared. After making this mixture flow back overnight, it cooled to the room temperature. The ether extracts a product, and it dried and was made to filter and evaporate with a sodium sulfate. With recrystallization from toluene, the white crystal of 4-hydroxy-4'-(2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro benzoyl) diphenyl ether (henceforth "HPDE") was obtained (78.8% of yield). The melting point of HPDE was 136-137 degrees C. Moreover, the NMR chemical shift of a crystal is shown in Table 1.

[0133]

[Table 1]

HPDEおよびBPDEのNMR化学シフト^{a)}

化合物	¹⁹ F化学シフト ^{b)}			¹³ C化学シフト ^{b)}		
	オルソ	メタ	パラ	オルソ	メタ	パラ
HPDE	-144.5	-164.3	-155.0	143.6	137.6	142.3
BPDE	-144.3	-164.0	-154.5	143.7	137.6	142.5

a) ¹⁹F化学シフトは、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン=-110.1 ppmに相当するppmで示される。

¹³C化学シフトは、DMSO-d₆=39.5 ppmに相当するppmで示される。

b) DMSO-d₆の希釈溶液に関して行なわれた。

[0134] Synthetic diphenyl ether 6.8g [of an example 3:4 and 4'-screw (2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro benzoyl) diphenyl ether], 26.8g [of aluminum chlorides], and desiccation dichloroethane 60ml was taught to the three-neck flask of 250ml ** equipped with the dropping funnel and the calcium chloride (CaCl₂) dry pipe. The solution which consists of 2, 3, 4, 5, and 6-pentafluoro benzochloride 18.5g and desiccation dichloroethane 15ml was slowly dropped into the flask, stirring. The reaction mixture was stirred at the room temperature after dropping termination overnight. Little water is added to a reaction mixture very slowly, and stirring it was continued for 15 minutes. Subsequently, the reaction mixture was poured into underwater [250ml], and it extracted by dichloromethane. An organic layer is collected and rinsed, and it dried and was made to filter and evaporate with a sodium sulfate. Activated carbon treatment was carried out and recrystallization from a methanol generated the white crystal of 4 and 4'-screw (2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro benzoyl) diphenyl ether (henceforth "BPDE") (61.2% of yield). The melting point of BPDE is 125-127 degrees C. The NMR chemical shift of a crystal is shown in the above-mentioned table 1.

[0135] Example 4HPBP0.5g, calcium carbonate potassium 0.36g, dimethylacetamide (DMAc) 2ml, and toluene 1ml were taught to the round bottom flask of 25ml ** equipped with the Dean Stark trap, the capacitor, the magnetic agitator, and the nitrogen supply pipe. This mixture was heated at 160 degrees C, and toluene was distilled off. This mixture was made to flow back for 3 hours. This solution was poured

into underwater [which contains 1% of acetic acid under rapid churning] after cooling. It dried, after carrying out uptake of the depositing polymer by filtration and rinsing it. The yield of the obtained compound was 90%. When the viscosity of this compound was measured at the concentration of 0.5 g/dL, and the temperature of 25 degrees C in dimethylacetamide, it was 0.18 dL/g. Moreover, the amount of [to dimethylacetamide] insoluble solution was 11.5%.

[0136] In the approach of example 5 example 4, the polymer (henceforth "4 F-PEK") of HPBP was manufactured like the example 4 except using N-methyl-2-pyrrolidinone instead of dimethylacetamide. Consequently, the amount of [to 85% of yield, viscosity 0.23 dL/g, and dimethylacetamide] insoluble solution was 6.0%. Moreover, the IR spectrum of these 4 F-PEK is shown in drawing 3 .

In the approach of six to example 10 example 4, HPDE0.5g was used instead of HPBP0.5g, and the polymer was manufactured like the example 4 except performing a polymerization under the conditions shown in Table 2. The result is shown in Table 2.

[0137]

[Table 2]

HPDEの重合結果

実施例	塩基性化合物	濃度 (%)	温度 (°C)	時間 (時間)	粘度* (dL/g)	DMAc中の不溶解分 (%)	収率 (%)
6	K ₂ CO ₃	25	120/80	2/20	0.23	0	81
7	K ₂ CO ₃	25	160	3	0.37	6.3	83
8	K ₂ CO ₃	25	120	20	0.18	0	80
9	K ₂ CO ₃	25	140	20	0.44	6.1	80
10	K ₂ CO ₃	10	160	3	0.21	0.6	80

* 粘度は、DMAc中で0.5 g/dLの濃度、25°Cの温度で測定した。

[0138] In the approach of example 11 example 4, the polymer (henceforth "4 F-PEEK") of HPDE was manufactured like the example 4 except using HPDE0.5g instead of HPBP0.5g, and using N-methyl-2-pyrrolidinone instead of dimethylacetamide further. Consequently, it was 0.2% by the insoluble solution to 82% of yield, viscosity 0.53 dL/g, and dimethylacetamide. Moreover, 19 F-NMR spectrum and the IR spectrum of these 4 F-PEEK are shown in drawing 1 and drawing 4 , respectively. In addition, 19F chemical shift is shown in 19 F-NMR spectrum by 4 and ppm equivalent to 4'-difluoro benzophenone =-110.1ppm.

[0139] When the thermal stability of 4 F-PEEK obtained in 4 F-PEK and the example 11 which were acquired in the example 12 example 5 was measured, the result shown in Tables 3 and 4 was obtained.

[0140]

[Table 3]

4 F-PEKおよび4 F-PEEKの熱安定性

重合体	窒素中での10%減 (°C)	600°C、窒素中での炭化物の生成 (重量%)	空気中での10%減 (°C)	600°C、空気中での炭化物の生成 (重量%)
4F-PEK	443	58	421	52
4F-PEEK	559	82	553	62

注) TGAは、20°C/分の加熱速度で行なった。

[0141]

[Table 4]

4 F-P E Kおよび4 F-P E E KのD S Cデータ

重合体	T _g (°C)	T _m (°C)
4 F-P E K	1 8 1	N D
4 F-P E E K	1 6 6	2 8 5

注1) D S Cは、窒素中で5 0℃から3 5 0℃まで2 0℃/分の加熱速度で行なった。

注2) N D : 検出されず。

[0142] 6FBA(s) refined by recrystallization from 13 to example 20 toluene 1.2g (or BA 0.82g, HF 1.25g, BF 0.71g, HQ 0.39g, RS 0.39g or 3, 4' - BA 0.82g), calcium carbonate potassium 1.48g, DMAc 13ml and toluene 10ml were taught to the 3 opening round bottom flask of 100ml ** equipped with the Dean Stark trap, the capacitor, the magnetic agitator, and the nitrogen supply pipe This mixture was heated at 160 degrees C, reflux was presented for 2 hours, and, subsequently toluene was distilled off. BPDE compounded in the example 3 2.0g was added into this mixture and the polymerization was performed under the conditions shown in Table 5. This solution was poured into underwater [which contains an acetic acid 1% under rapid churning] after cooling. It dried, after carrying out uptake of the depositing polymer by filtration and rinsing it. The result is shown in Table 5. Moreover, 19 F-NMR spectrum of the polymer obtained in the example 14 is shown in drawing 2 , and the IR spectrum of the polymer further obtained in the examples 14-19 is shown in drawing 5 -10, respectively. In addition, 19F chemical shift is shown in 19 F-NMR spectrum by 4 and ppm equivalent to 4'-difluoro benzophenone =-110.1ppm.

[0143]

[Table 5]

重合結果

実施例	重合体略号	濃度 (%)	温度 (°C)	時間 (時間)	粘度* (dL/g)	収率 (%)
1 3	BPDE-6FBA	25	80	20	0.22	91
1 4	BPDE-6FBA	25	100	20	0.31	92
1 5	BPDE-BA	25	80	20	0.19	90
1 6	BPDE-HF	25	80	20	0.37	99
1 7	BPDE-BF	25	80	20	0.35	93
1 8	BPDE-HQ	25	80	20	0.28	89
1 9	BPDE-RS	25	80	20	0.35	88
2 0	BPDE-(3,4'-BA)	25	80	20	0.61	94

注1) 粘度は、DMAc中で0. 5 g/d Lの濃度、2 5℃の温度で測定した。

注2) アスタリスクは、不溶部分を含む重合体を示す。

[0144] When the thermal stability of the polymer (henceforth "8 F-PEKEK") of BPDE obtained in the example 21 examples 14-20 was measured, the result shown in Tables 6 and 7 was obtained.

[0145]

[Table 6]

8 F - P E K E K の熱安定性

実施例	重合体略号	窒素中での	800℃、窒素中での炭化	空気中での	500℃、空気中での炭化
		10%減 (℃)	物の生成 (重量%)	10%減 (℃)	物の生成 (重量%)
1 4	BPDE-6FBA	524	62	518	60
1 5	BPDE-BA	499	66	509	69
1 6	BPDE-HF	533	79	535	73
1 7	BPDE-BF	502	72	496	68
1 8	BPDE-HQ	524	70	505	59
1 9	BPDE-RS	599	90	544	66

注) TGAは、20℃/分の加熱速度で行なった。

[0146]

[Table 7]

8 F - P E K E K のDSCデータ

実施例	重合体略号	T _g (℃)	T _m (℃)
1 4	BPDE-6FBA	174	ND
1 5	BPDE-BA	170	ND
1 6	BPDE-HF	239	ND
1 7	BPDE-BF	162	ND
1 8	BPDE-HQ	163	327
1 9	BPDE-RS	152	338
2 0	BPDE-(3,4'-BA)	155	ND

注1) DSCは、窒素中で50℃から350℃まで20℃/分の加熱速度で行なった。

注2) ND: 検出されず。

[0147] The dielectric constant (epsilon) of the polymer of BPDE which reached example 22 example 14-17 and was obtained by 20 is measured by the impedance measurement method at the temperature of 25 degrees C with the frequency of 1MHz, and the result is shown in the following table 8.

[0148]

[Table 8]

実施例	重合体略号	誘電率 (ε)
1 4	BPDE-6FBA	3.06
1 5	BPDE-BA	3.12
1 6	BPDE-HF	3.52
1 7	BPDE-BF	2.87
2 0	BPDE-(3,4'-BA)	3.11

[0149]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the low dielectric resin constituent of this invention is

characterized by including the fluorine-containing aryl ether ketone polymer shown by the formula (I). Therefore, since the low dielectric resin constituent of this invention contains the fluorine-containing aryl ether ketone polymer shown by the formula (I) which has outstanding electrical characteristics (low dielectric) and thermal resistance, it combines thermal resistance and a low dielectric and is suitable for RF electronic parts, such as a wiring substrate and an insulating material, as a constituent for coatings etc.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

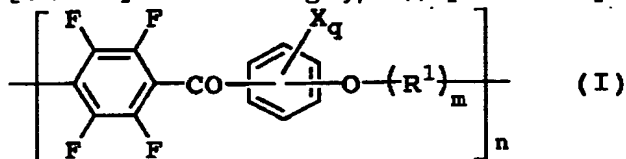
2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

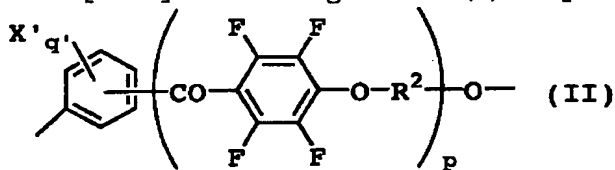
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The following type (I): [Formula 1]

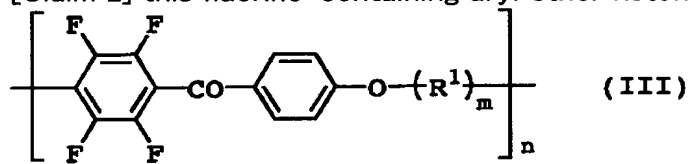


however, X -- a halogen atom, a low-grade alkyl group, or a lower alkoxy group -- expressing -- q -- the integer of 0-4 -- it is -- n -- polymerization degree -- expressing -- m -- the integer of 0 or 1 -- it is -- R¹ [and] -- following formula (II): -- [Formula 2]

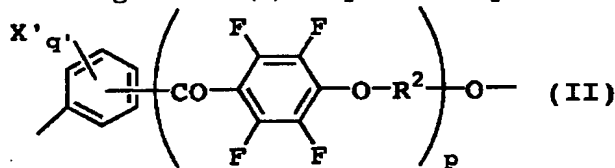


under the present circumstances, the low dielectric resin constituent with which X' expresses a halogen atom, a low-grade alkyl group, or a lower alkoxy group, q' is the integer of 0-4, and p is the integer of 0 or 1, and R² expresses a divalent aromatic series radical and which comes out and contains the fluorine-containing aryl ether ketone polymer shown.

[Claim 2] this fluorine-containing aryl ether ketone polymer -- following type (III): -- [Formula 3]



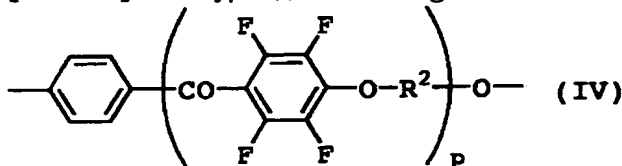
however, n -- polymerization degree -- expressing -- m -- the integer of 0 or 1 -- it is -- R¹ [and] -- following formula (II): -- [Formula 4]



under the present circumstances, the low dielectric resin constituent according to claim 1 with which X' expresses a halogen atom, a low-grade alkyl group, or a lower alkoxy group, q' is the integer of 0-4, and p is the integer of 0 or 1, and R² expresses a divalent aromatic series radical and which is come out of and

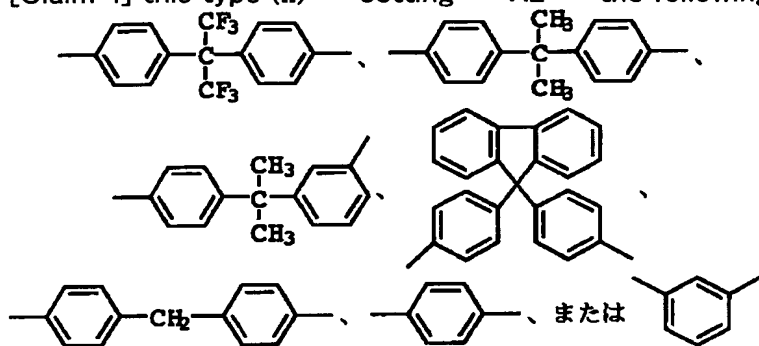
shown.

[Claim 3] this type (I) -- setting -- R1 -- following type (IV): -- [Formula 5]



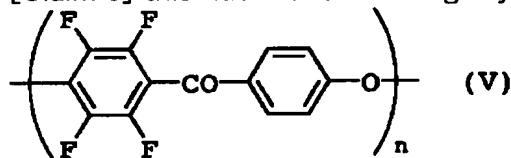
under the present circumstances, the low dielectric resin constituent according to claim 1 or 2 with which p is the integer of 0 or 1, and R2 expresses a divalent aromatic series radical and which is come out of and shown.

[Claim 4] this type (II) -- setting -- R2 -- the following seven sort: -- [Formula 6]



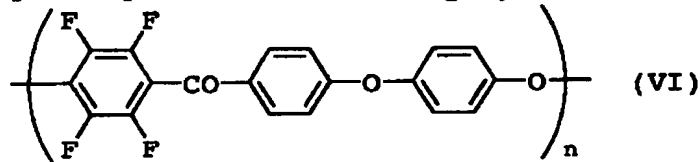
A low dielectric resin constituent given in any 1 term of claims 1-3 which it is in *****.

[Claim 5] this fluorine-containing aryl ether ketone polymer -- following type (V): -- [Formula 7]



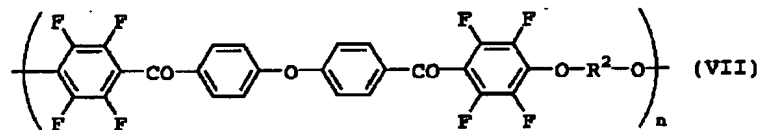
however, the low dielectric resin constituent according to claim 1 with which n expresses polymerization degree and which is come out of and shown.

[Claim 6] this fluorine-containing aryl ether ketone polymer -- following type (VI): -- [Formula 8]

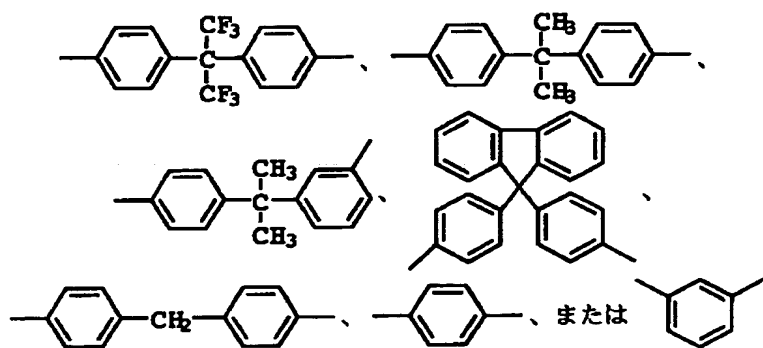


however, the low dielectric resin constituent according to claim 1 with which n expresses polymerization degree and which is come out of and shown.

[Claim 7] this fluorine-containing aryl ether ketone polymer -- following type (VII): -- [Formula 9]



however, n -- polymerization degree -- expressing -- R2 [and] -- the following seven sort: -- [Formula 10]



the low dielectric resin constituent according to claim 1 which it is in ***** and which is come out of and shown.

[Translation done.]

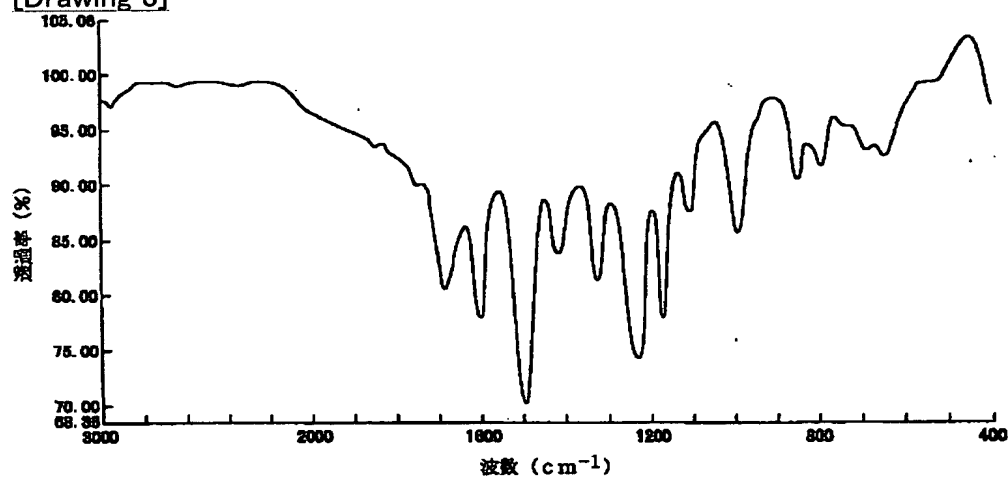
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

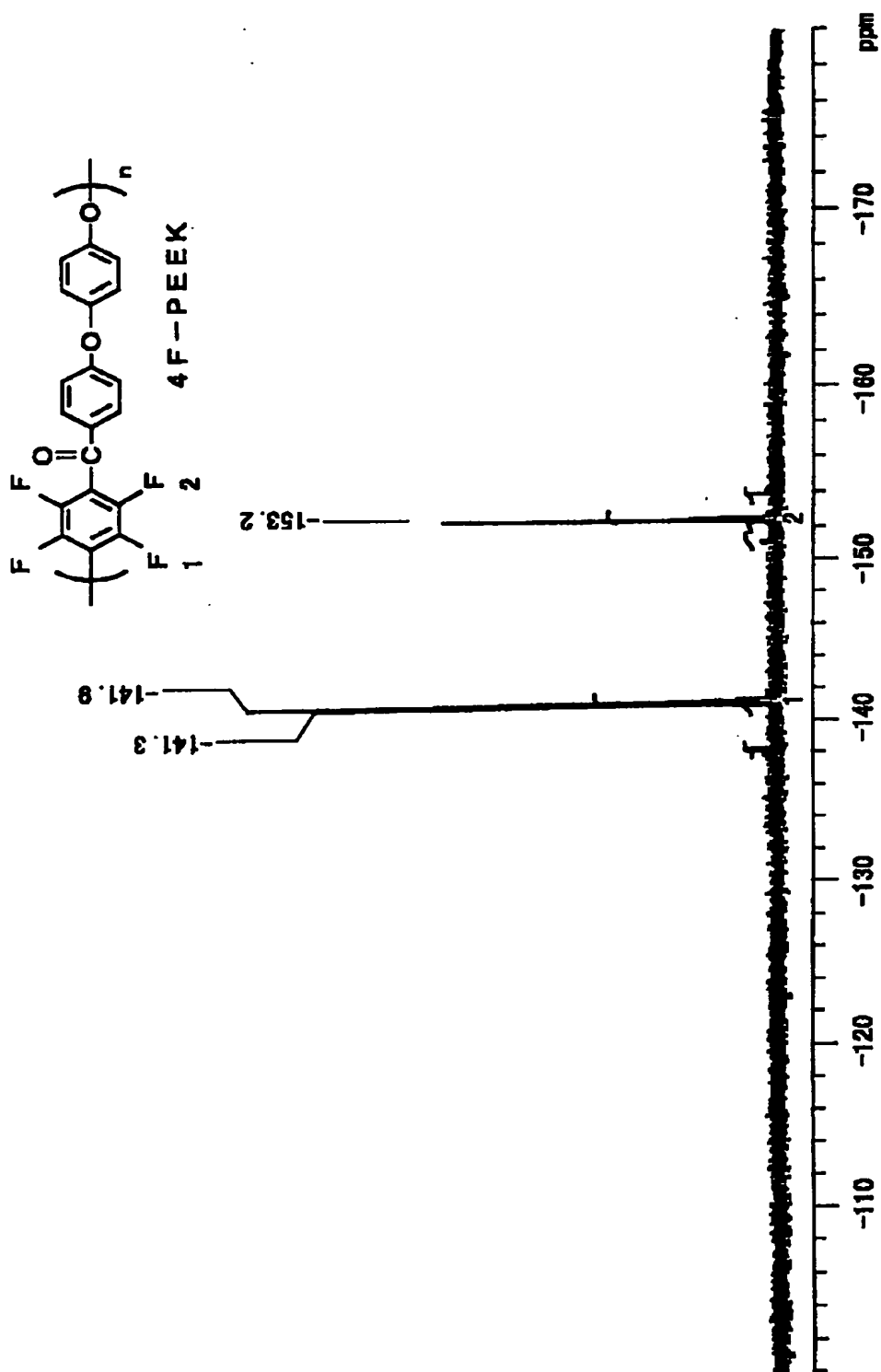
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

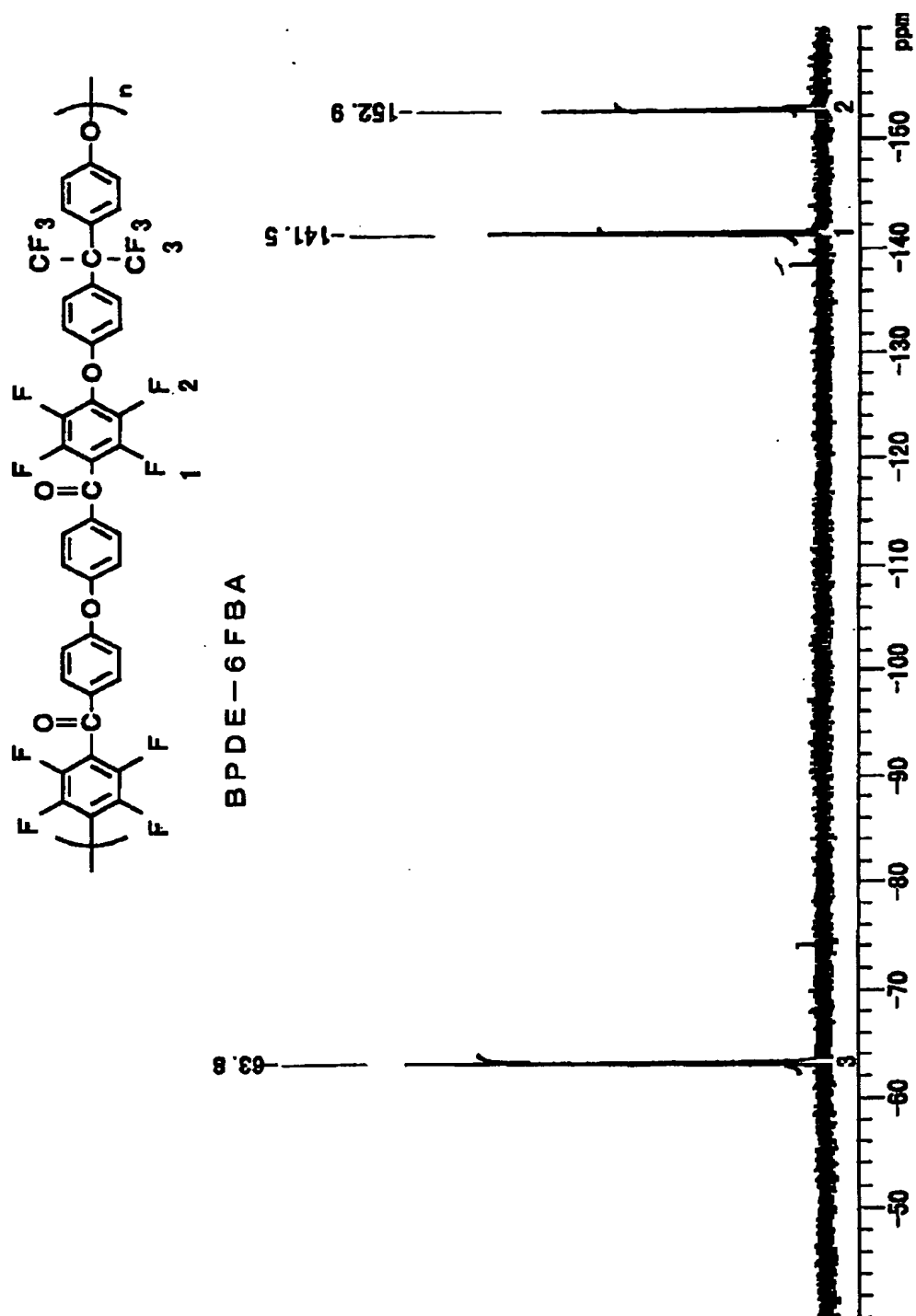
[Drawing 3]



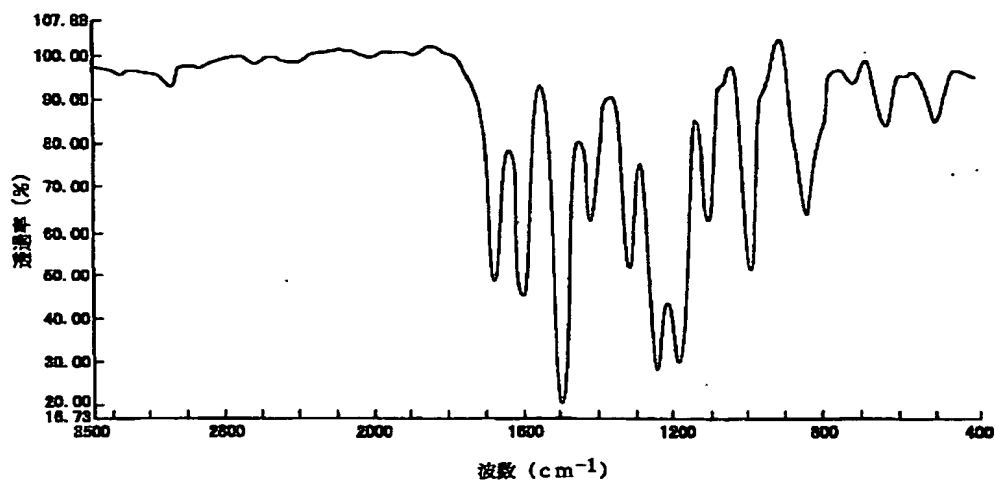
[Drawing 1]



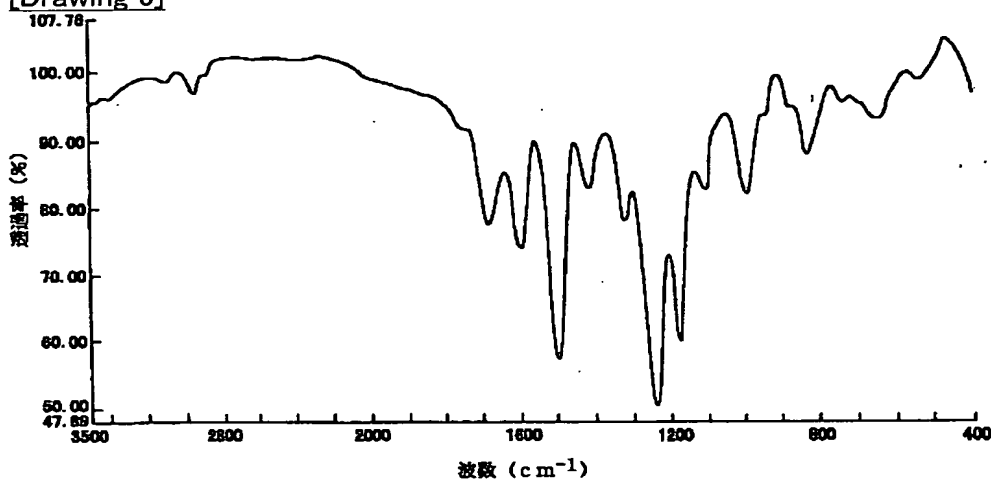
[Drawing 2]



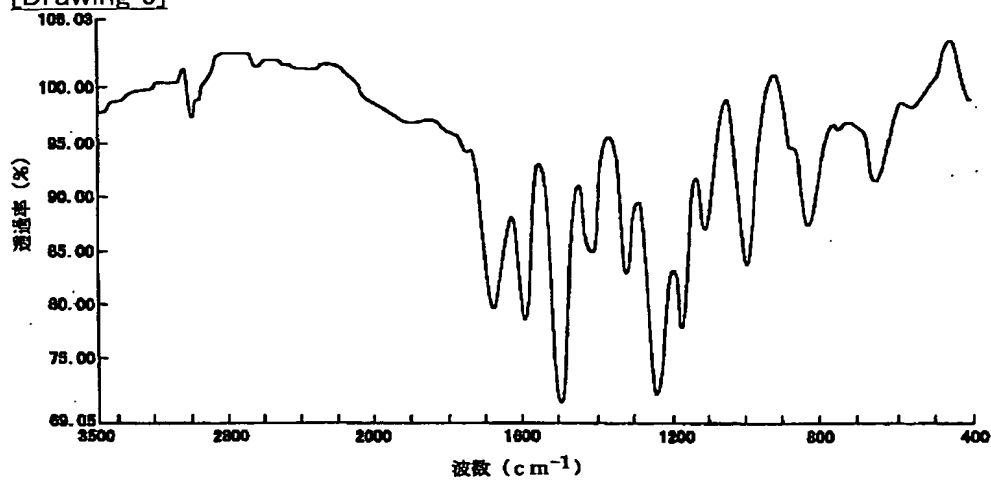
[Drawing 4]



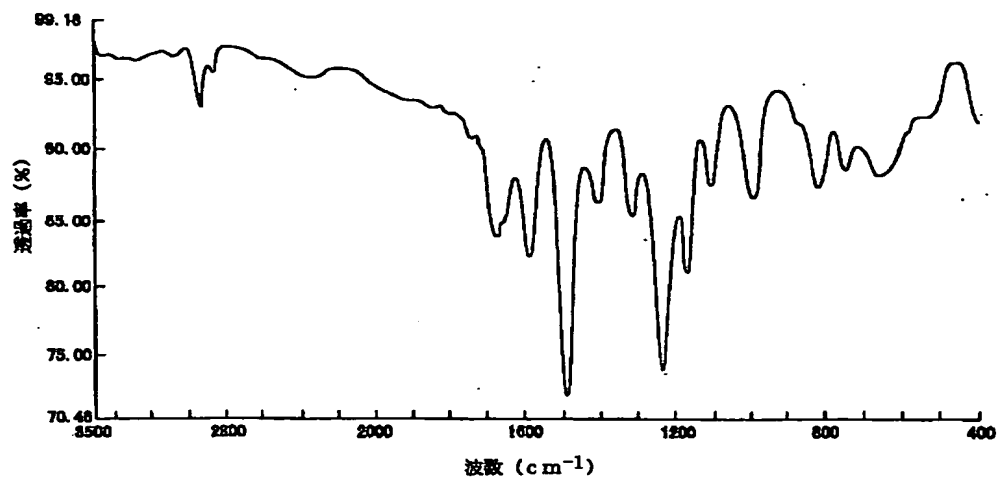
[Drawing 5]



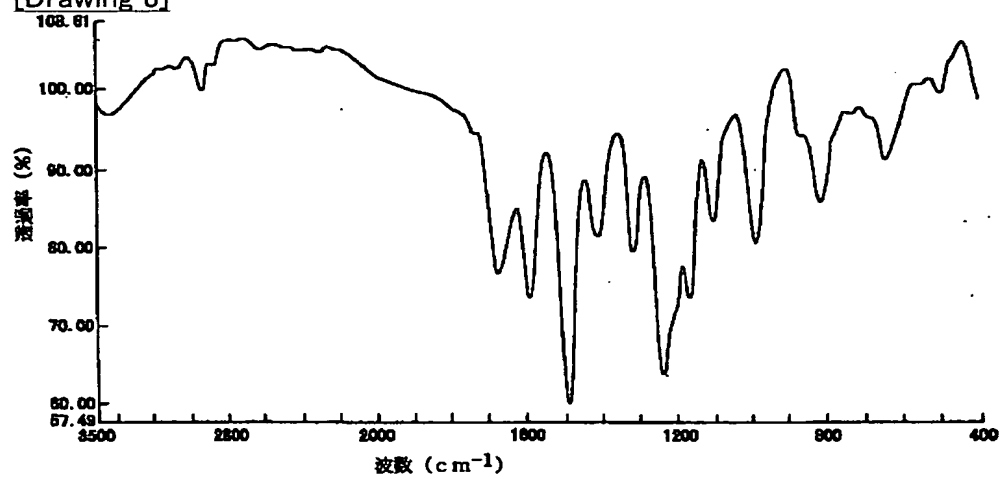
[Drawing 6]



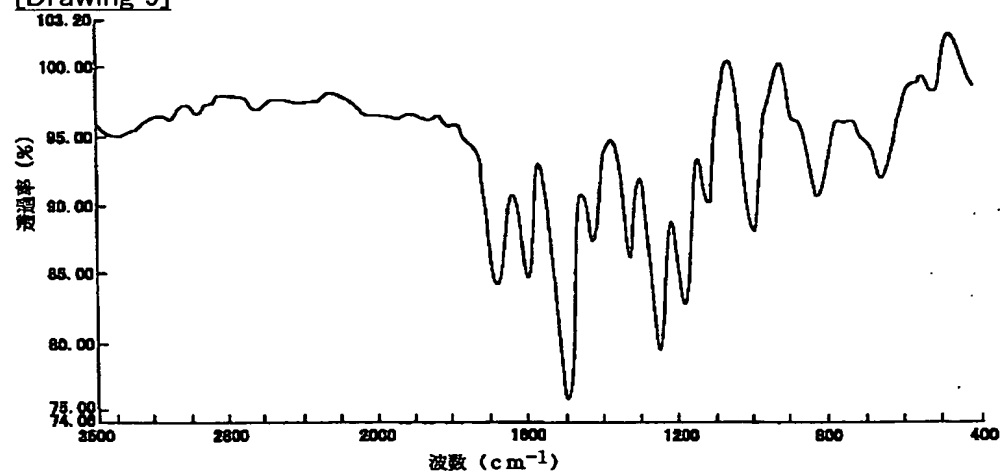
[Drawing 7]



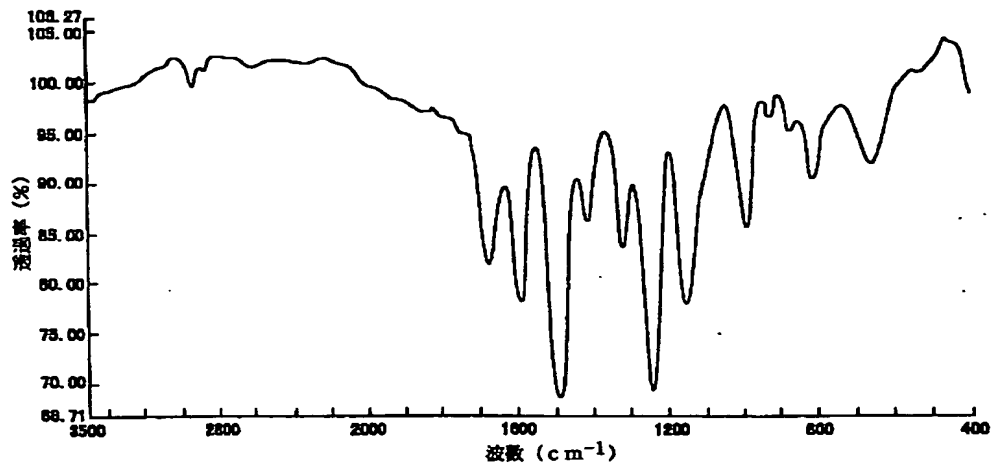
[Drawing 8]



[Drawing 9]



[Drawing 10]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-49110
(P2001-49110A)

(43)公開日 平成13年2月20日(2001.2.20)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 8 L 71/00		C 0 8 L 71/00	4 J 0 0 2
C 0 8 G 65/00		C 0 8 G 65/00	4 J 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 21 頁)

(21)出願番号 特願平11-226981

(22)出願日 平成11年8月10日(1999.8.10)

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 木村 邦生

岡山県岡山市津高台1丁目1007-4

(72)発明者 山下 祐彦

岡山県都窪郡清音村上中島368-1

(72)発明者 奥村 康則

茨城県つくば市観音台1丁目25番地12 株式会社日本触媒内

(74)代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外3名)

Fターム(参考) 4J002 CH091 GQ00 GQ01

4J005 AB01 BB02

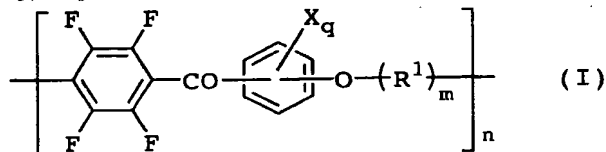
(54)【発明の名称】 低誘電性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 優れた電気的特性(低誘電性)及び耐熱性双方を兼ね備えた低誘電性樹脂組成物を提供する。

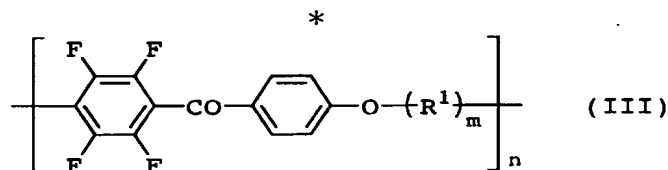
【解決手段】 下記式(I):

【化1】



で示される含フッ素アリールエーテルケトン重合体を含む低誘電性樹脂組成物。

2

$$\left[\text{F}_6\text{C}_6\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{X}_q)\text{O}-(\text{R}^1)_m \right]_n \quad (\text{I})$$
$$\text{X}'\text{q}'\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\left(\text{CO-C}_6\text{H}_2(\text{F})_4\text{-O-R}^2\right)_p\text{-O-} \quad (\text{II})$$

$$\text{X}'\text{q}'\text{---}\left(\text{CO---}\text{C}_6\text{F}_4\text{---O---R}^2\text{---O}\right)_p\text{---}\text{O---}\quad (\text{II})$$

【化3】

$$\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \left(\text{CO} \text{---} \text{C}_6\text{F}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{R}^2 \text{---} \text{O} \text{---} \right)_p \text{---} \quad (\text{IV})$$

【化6】

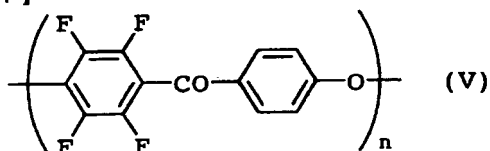
-2-

3

4

【請求項5】 該含フッ素アリールエーテルケトン重合体は下記式(V)：

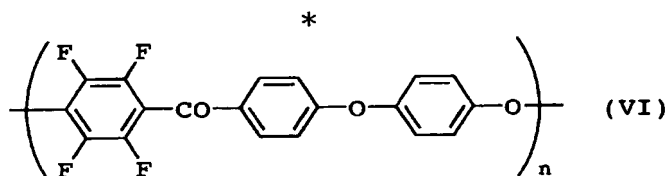
【化7】



*ただし、nは重合度を表す、で示される、請求項1に記載の低誘電性樹脂組成物。

【請求項6】 該含フッ素アリールエーテルケトン重合体は下記式(VI)：

【化8】

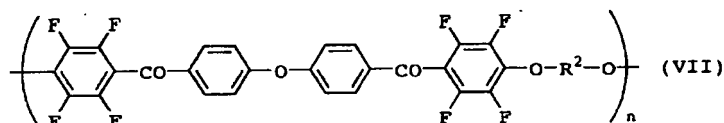


ただし、nは重合度を表す、で示される、請求項1に記載の低誘電性樹脂組成物。

※体は下記式(VII)：

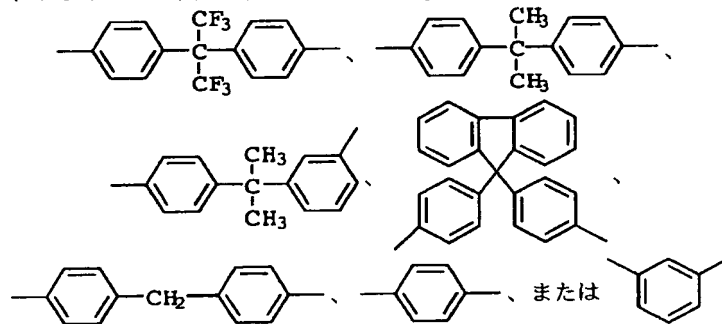
【化9】

【請求項7】 該含フッ素アリールエーテルケトン重合※



ただし、nは重合度を表し、およびR²は下記7種：

【化10】



のいずれかである、で示される、請求項1に記載の低誘電性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は低誘電性樹脂組成物に関するものである。より詳しくは、本発明は、優れた電気的特性（低誘電性）及び耐熱性を有し、特に、配線基板や絶縁材料等の高周波電子部品に有用な低誘電性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 エンジニアリングプラスチックは、電子・電気部品、自動車部品や機械部品などの用途に用いられるプラスチックであり、一般に、その耐熱温度が高くなるほど誘電率及び誘電正接が高くなる傾向にあるため、耐熱性及び低誘電性を双方とも有するプラスチックは存在しなかった。

【0003】 例えば、耐熱性のエンジニアリングプラス

チックとして代表的な、ポリイミド（PI）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリアリレート（PAR）、液晶ポリマー（LCP）、ポリエーテルサルホン（PES）、ポリケトン（PK）等は優れた耐熱性及び機械特性を有し、様々な用途に用いられているが、これらのポリマーは特に高周波領域における誘電率が高いため、これらを高周波電子機器に使用するには限界があるという問題がある。また、ポリアセタール（POM）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリアミド（PA）等のエンジニアリングプラスチックは耐熱性の面でも不十分である上、高誘電性でもあり、高周波電子機器への使用には適さない。

【0004】 一方、エンジニアリングプラスチックの中でも耐熱温度の低い変性ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリカーボネート（PC）、また、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）やポリスチレン（P

St)等汎用プラスチックは、誘電率が低い点では高周波信号を利用する電子機器に適した絶縁材料といえるが、やはり耐熱温度の低さにより使用環境が大きく限定される。よって、現在のところ耐熱性と低誘電性を兼ね備えた重合体は存在していない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、優れた電気的特性（低誘電性）及び耐熱性双方を兼ね備えた低誘電性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

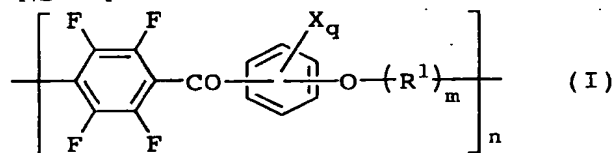
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記事情を鑑みて鋭意検討を行なった結果、本願発明者らがこれまで研究を行ってきた含フッ素アリアルエーテルケトン重合体が低誘電性及び耐熱性双方に優れていること着目し、このような重合体を使用することにより耐熱性と低誘電性を兼ね備えた樹脂組成物が得られることを発見し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、上記目的は、下記（1）～（7）により達成される。

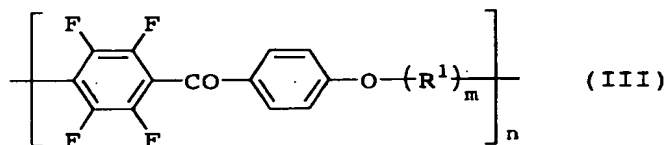
【0008】（1）下記式（I）：

【0009】

【化11】



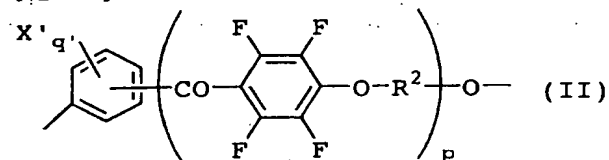
*



【0015】ただし、nは重合度を表し、mは0または1の整数であり、およびR¹は下記式（I-I）：

【0016】

【化14】



【0017】この際、X'はハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表わし、q'は0～4の整数であり、pは0または1の整数であり、およびR²は2価の芳香族基を表わす、で示される、前記（1）に記載の低誘電性樹脂組成物。

【0018】（3）前記式（I）において、R¹は下記

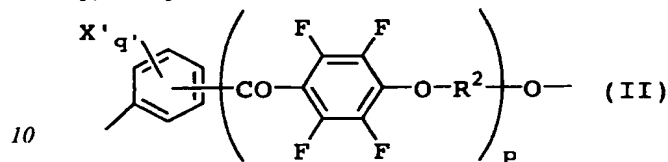
(4)

特開2001-49110

*【0010】ただし、Xはハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表わし、qは0～4の整数であり、nは重合度を表し、mは0または1の整数であり、およびR¹は下記式（I-I）：

【0011】

【化12】



【0012】この際、X'はハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表わし、q'は0～4の整数であり、pは0または1の整数であり、およびR²は2価の芳香族基を表わす、で示される含フッ素アリアルエーテルケトン重合体を含む低誘電性樹脂組成物。

【0013】（2）前記含フッ素アリアルエーテルケトン重合体は、下記式（I-I-I）：

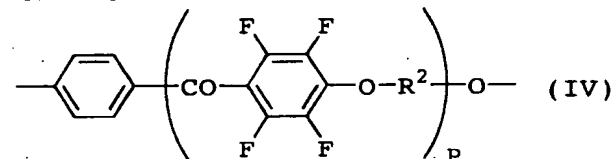
【0014】

【化13】

式（I-V）：

【0019】

【化15】



【0020】この際、pは0または1の整数であり、およびR²は2価の芳香族基を表わす、で示される、前記（1）または（2）に記載の低誘電性樹脂組成物。

【0021】（4）前記式（I-I）において、R²は下記7種：

【0022】

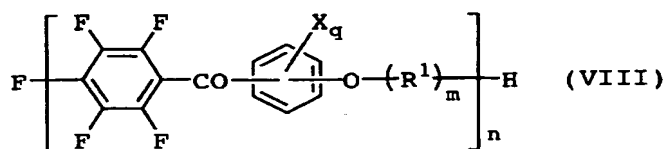
【化16】

8



9

10



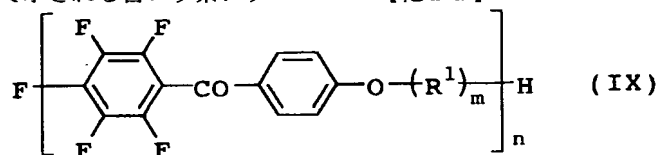
【0037】この際、X' はハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表わし、q' は0~4の整数であり、pは0または1の整数であり、およびR²は2価の芳香族基を表わす、で示される含フッ素アリー*

*ルエーテルケトン重合体を含む低誘電性樹脂組成物。

【0038】(9) 下記式 (IX) :

【0039】

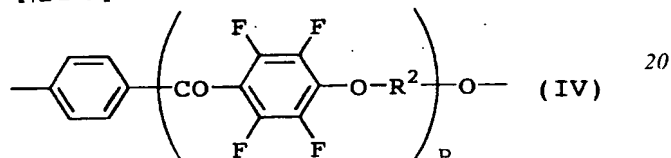
【化22】



【0040】ただし、nは重合度を表し、mは0または1の整数であり、およびR¹は下記式 (IV) :

【0041】

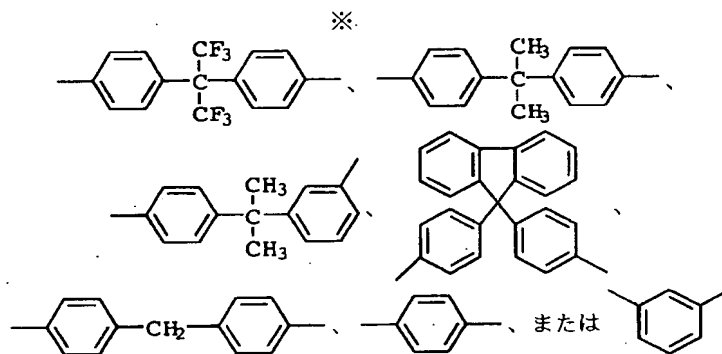
【化23】



※【0042】この際、pは0または1の整数であり、およびR²は下記7種:

【0043】

【化24】



【0044】のいずれかである、で表される基である、で示される含フッ素アリールエーテルケトン重合体を含む低誘電性樹脂組成物。

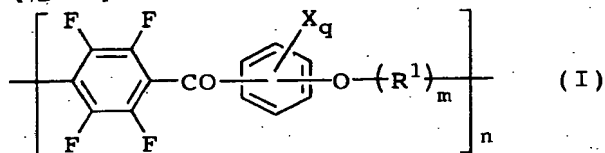
【0045】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0046】本発明は、下記式 (I) :

【0047】

【化25】



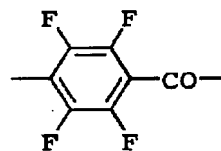
【0048】で示される含フッ素アリールエーテルケトン重合体 (以下、単に「含フッ素アリールエーテルケトン重合体」ともいう) を含む低誘電性樹脂組成物を提供

するものである。

【0049】上記式 (I) で示される含フッ素アリールエーテルケトン重合体の各繰り返し単位は、下記式:

【0050】

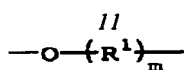
【化26】



【0051】で示されるp-テトラフルオロベンゾイレン基 (本明細書では、単に「p-テトラフルオロベンゾイレン基」ともいう) 及び下記式:

【0052】

【化27】



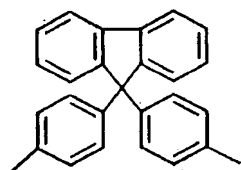
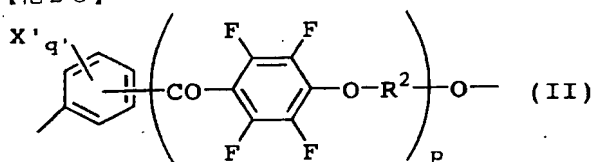
【0053】で示されるオキシアルキレン基（本明細書では、単に「オキシアルキレン基」ともいう）がベンゼン環の任意の位置に（オルト位、メタ位またはパラ位に、特に好ましくはパラ位に）それぞれ結合し、残位がXで置換されるまたは置換されない構造を有するものである。

【0054】上記式（I）において、Xは、ハロゲン原子、例えば、フッ素原子、臭素原子、塩素原子及びヨウ素原子、好ましくはフッ素原子；低級アルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル及びブチル等の炭素原子数1～6、好ましくは炭素原子数1～4の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、好ましくはメチル及びエチル、ならびにトリフルオロメチル等のこれらのハロゲン化アルキル基；低級アルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ及びブトキシ等の炭素原子数1～6、好ましくは炭素原子数1～4の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基、好ましくはメトキシ及びエトキシ、ならびにトリフルオロメトキシ等のこれらのハロゲン化アルコキシ基などを表わす。これらのうち、フッ素原子が特にXとして好ましく使用される。上述したように、Xは、p-テトラフルオロベンゾイレン基及びオキシアルキレン基が結合しない残位の水素原子の代わりに置換される基であるが、ベンゼン環へのXの結合数、即ち、式（I）におけるqの値は、0～4の整数である。

【0055】また、上記式（I）において、mは0または1の整数であり、R¹は、下記式（II）：

【0056】

【化28】



【0063】などの2価の芳香族基が挙げられる。なお、本発明による2価の芳香族基において、芳香環に直接結合する水素がハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基で置換されていてもよい。これらのう

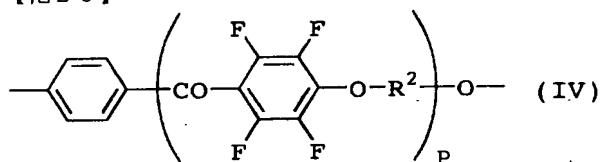
12

*【0057】で表される基である。

【0058】上記式（I I）において、X' は、ハロゲン原子、例えば、フッ素原子、臭素原子、塩素原子及びヨウ素原子、好ましくはフッ素原子；低級アルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル及びブチル等の炭素原子数1～6、好ましくは炭素原子数1～4の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、好ましくはメチル及びエチル、ならびにトリフルオロメチル等のこれらのハロゲン化アルキル基；低級アルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ及びブトキシ等の炭素原子数1～6、好ましくは炭素原子数1～4の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基、好ましくはメトキシ及びエトキシ、ならびにトリフルオロメトキシ等のこれらのハロゲン化アルコキシ基などを表わす。これらのうち、フッ素原子が特にX'として好ましく使用される。また、X'のベンゼン環への結合数、即ち、式（I I）におけるq'の値は、0～4の整数である。すなわち、本発明において、R¹は、好ましくは、下記式（I V）：

【0059】

【化29】

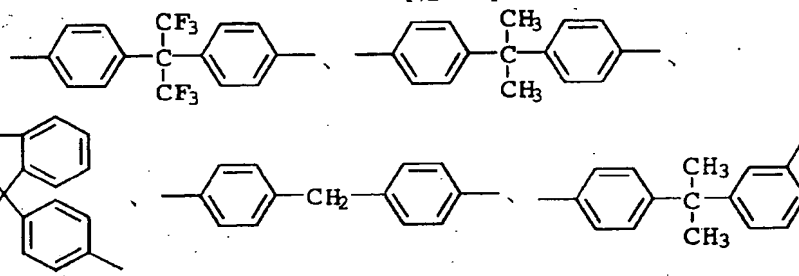


【0060】で表される基である。

【0061】また、上記式（I I）及び（I V）において、pは0または1の整数である。R²は、2価の芳香族基、例えば、o-、m-またはp-フェニレン、2価のナフタレン、ビフェニル、アントラセン、o-、m-またはp-テルフェニル、フェナントレン、ジベンゾフラン、ビフェニルエーテル、ビフェニルスルホン、および下記5式：

【0062】

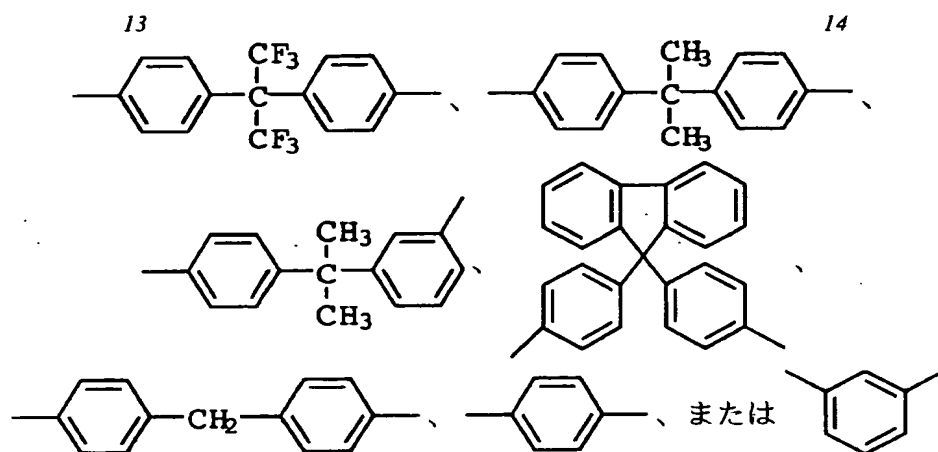
【化30】



ち、下記7種：

【0064】

【化31】



【0065】で示される芳香族基が R^2 として好ましく使用される。

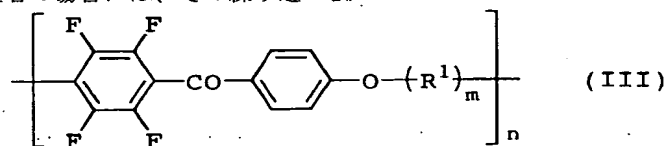
【0066】さらに、上記式(Ⅰ)において、 n は、重合度を表わし、具体的には、2～5000、好ましくは5～500である。さらに、本発明において、含フッ素アリールエーテルケトン重合体は、同一の繰り返し単位からなるものであってもまたは異なる繰り返し単位からなるものであってもよく、後者の場合には、その繰り返し*20

*し単位はブロック状であったもまたはランダム状であってもよい。

【0067】上記記載から、本発明において特に好ましく使用される含フッ素アリールエーテルケトン重合体は、下記式(ⅢⅠⅠ)：

【0068】

【化32】



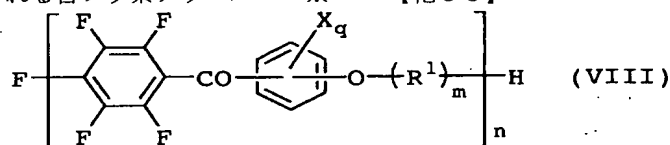
【0069】で示されるものである。なお、上記式(ⅢⅠⅠ)において、 R^1 及び m は、上記式(Ⅰ)における定義と同様である。

【0070】なお、本発明による含フッ素アリールエーテルケトン重合体の製造方法については詳述するが、この記載から、式(Ⅰ)で示される含フッ素アリールエー※

※テルケトン重合体の末端は、p-テトラフルオロベンゾイレン基側がフッ素であり、オキシアルキレン基側が水素原子であると、即ち、式(Ⅰ)で示される含フッ素アリールエーテルケトン重合体は、下記式(ⅤⅠⅠⅠ)：

【0071】

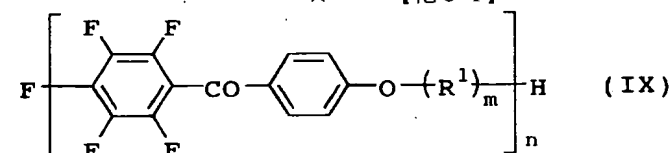
【化33】



【0072】で示される重合体、好ましくは下記式(ⅠX)：

★【0073】

★【化34】



【0074】で示される重合体であると考えられる。

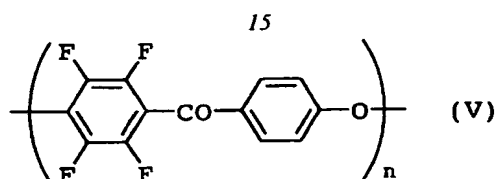
【0075】以下、本発明において好ましく使用される上記式(ⅠⅠⅠ)で示される含フッ素アリールエーテルケトン重合体について以下に詳述するが、上記式(Ⅰ)で示される含フッ素アリールエーテルケトン重合体は、例えば、置換した化合物を代わりに出発原料として使用する、または下記合成方法において各工程間若しくは全

工程終了後の生成物の相当するベンゼン環に所望の置換基を公知の方法を用いて導入するなどによって、当業者により同様にして調製できる。

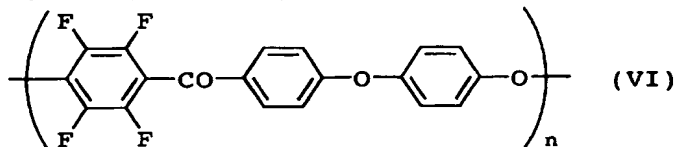
【0076】上記式(ⅠⅠⅠ)において、 m が0の場合には、下記式(V)：

【0077】

【化35】



【0078】ただし、 n は重合度を表す、で示される含*



【0081】ただし、 n は重合度を表す、で示される含
フッ素アリールエーテルケトン重合体となる。

【0082】さらに、上記式 (I I I) において、 m が
1でありかつ p が1である場合には、下記式 (V I) ※

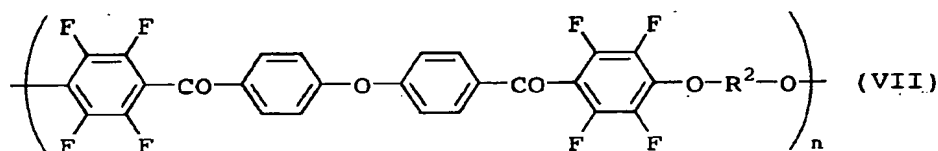
*フッ素アリールエーテルケトン重合体となる。

【0079】また、上記式 (I I I) において、 m が1
でありかつ p が0である場合には、下記式 (V I) :

【0080】
【化36】

※ I) :

【0083】
【化37】



【0084】ただし、 n は重合度を表し、および R^2 は
前記のとおりである、で示される含フッ素アリールエー
テルケトン重合体となる。なお、上記式 (V I I) で
は、 n は、重合度を表わすが、好ましくは、2~200
0、より好ましくは5~200である。

【0085】本発明において、低誘電性樹脂組成物は、
単一の種類の含フッ素アリールエーテルケトン重合体か
らなってもあるいは2種以上の含フッ素アリールエー
テルケトン重合体からなってもよく、所望の電気的特性
(低誘電性) 及び耐熱性等の諸特性を考慮して適宜選択
される。具体的には、以下の実施例で製造される4F-
PEK、4F-PEEK、BPDE-6FBA、BPD
E-BA、BPDE-HF、BPDE-BF、BPDE
-HQ、BPDE-RS及びBPDE-(3, 4'-B
A) からなる群より選ばれる少なくとも2種の組み合わせ
などが挙げられる。

【0086】または、本発明の低誘電性樹脂組成物は、
含フッ素アリールエーテルケトン重合体に加えて、電気
特性及び耐熱性が著しく低下しない範囲で、構造の異なる
他の樹脂を配合してもよい。この際使用される他の樹脂
としては、具体的には、ポリエチレン (PE)、ポリ
プロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、ポリメチ
ルメタクリレート (PMMA)、ABS樹脂及びAS樹
脂等の汎用樹脂；ポリアセテート (POM)、ポリカー
ボネート (PC)、ポリアミド (PA: ナイロン)、ポ
リエチレンテレフタレート (PET) 及びポリブチレン
テレフタレート (PBT) 等のエンジニアリングプラス
チック；ならびにポリフェニレンスルフィド (PP

S)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリケトン
(PK)、ポリイミド (PI)、ポリシクロヘキサンジ
メタノールテレフタレート (PCT)、ポリアリレート
(PAR) 及び各種液晶ポリマー (LCP) 等の熱可塑
性樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ノボラック樹
脂等の熱硬化性樹脂などが挙げられる。また、他の樹脂
を本発明の低誘電性樹脂組成物中に配合する場合、他の
樹脂の配合量は、電気特性及び耐熱性が著しく低下しな
い範囲であれば特に制限されないが、通常、全原料に対
して、0~50重量%、好ましくは、全原料に対して、
0~30重量%である。

【0087】本発明による含フッ素アリールエーテルケ
トン重合体は、例えば、K. Kimura et al., Polymer Pre
prints, Vol. 39, No. 2, 1998に記載される方法によっ
て製造される。

【0088】より詳細に述べると、本発明による含フッ
素アリールエーテルケトン重合体が上記式 (V) または
上記式 (V I) で示される際の、含フッ素アリールエー
テルケトン重合体の製造方法を以下に説明する。

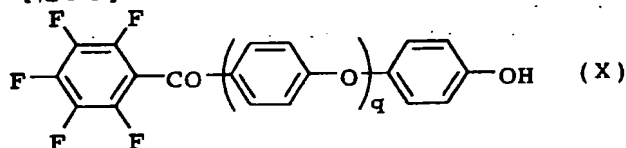
【0089】まず、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオ
ロベンゾイルクロライドを、有機溶剤中でフリーデルク
ラフツ触媒の存在下で、例えば、メトキシベンゼンやエ
トキシベンゼン等のアルコキシベンゼンまたは4-メト
キシジフェニルエーテルや4-エトキシジフェニルエー
テル等の4-アルコキシジフェニルエーテルとフリーデ
ルクラフツ反応させることにより、 p - (2, 3, 4,
5, 6-ペンタフルオロベンゾイル) アルコキシベンゼ
ンまたは4-アルコキシ-4'- (2, 3, 4, 5, 6

17

ーペンタフルオロベンゾイル) ジフェニルエーテルをそれぞれ得、この反応産物を脱アルキル化反応することによって、下記式 (X) :

【0090】

【化38】



【0091】ただし、qは0または1の整数である、で示される2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイル化合物を得る。

【0092】上記フリーデルクラフツ反応において、アルコキシベンゼンまたは4-アルコキシジフェニルエーテルの使用量は、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイルクロライド1モル当たり、0.8~1.2モル、好ましくは0.9~1.1モルである。この際、アルコキシベンゼンまたは4-アルコキシジフェニルエーテルの使用量が0.8モル未満では、アルコキシベンゼンまたは4-アルコキシジフェニルエーテルに過剰に2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイル基が導入されてしまい好ましくない。これに対して、アルコキシベンゼンまたは4-アルコキシジフェニルエーテルの使用量が1.2モルを越えると、未反応のアルコキシベンゼンまたは4-アルコキシジフェニルエーテルが多量に残り、生産性の面で好ましくない。

【0093】上記フリーデルクラフツ反応において効果的に使用されるフリーデルクラフツ触媒としては、塩化アルミニウム、塩化アンチモン、塩化第二鉄、塩化第一鉄、四塩化チタン、三フッ化ホウ素、四塩化錫、塩化ビスマス、塩化亜鉛、塩化水銀及び硫酸等が挙げられる。また、フリーデルクラフツ触媒の使用量は、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイルクロライド1モルに対して、0.5~1.0モル、好ましくは1~5モルである。

【0094】上記フリーデルクラフツ反応において使用される有機溶剤は、酸クロライドと反応しないものでなければならない。このような有機溶剤としては、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、二硫化炭素及びニトロベンゼン等が挙げられる。この有機溶剤における2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイルクロライドの濃度は、1~50重量%、好ましくは5~30重量%である。反応は、反応系を攪拌状態に保ちながら、0~150℃、好ましくは0~100℃の温度で行なわれる。

【0095】このような反応によって得られる生成物は、反応混合物に水を注加し、ジクロロメタン、ジクロロエタンまたは四塩化炭素等の抽出剤で抽出した後、有機層を抽出物から分離し、抽出剤を留去することにより

18

得られる。さらに、この生成物を、必要であれば、メタノールまたはエタノールで再結晶化することによって、白色結晶として得てもよい。

【0096】次に、脱アルキル化処理について、以下に説明する。すなわち、脱アルキル化反応は、酸、アルカリまたは有機金属試薬などを用いて行うことができる。試薬としては、例えば、臭化水素、ヨウ化水素、トリフルオロ酢酸、ピリジンの塩酸塩、濃塩酸、ヨウ化マグネシウムエーテラート(magnesium iodide etherate)、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、三塩化ホウ素、三ヨウ化ホウ素、水酸化カリウム及びグリニヤール試薬などが挙げられる。試薬の使用量は、p-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイル)アルコキシベンゼンまたは4-アルコキシ-4'-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイル)ジフェニルエーテル1モルに対して、0.1モル以上、好ましくは0.1~3.0モルである。

【0097】本発明において、脱アルキル化反応は、無溶媒下で行われてもあるいは溶媒中で行われてもよいが、反応効率や反応制御などを考慮すると、溶媒中で行われることが好ましい。

【0098】本発明において、溶媒中で脱アルキル化反応を行う際に効果的に使用される溶媒としては、例えば、水、酢酸、無水酢酸、ベンゼン及びテトラヒドロフランなどが挙げられる。また、この溶媒中でのp-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイル)アルコキシベンゼンまたは4-アルコキシ-4'-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイル)ジフェニルエーテルの濃度は、1~50重量%、好ましくは5~30重量%である。反応は、0~250℃、好ましくは50~200℃の温度で行なわれる。

【0099】さらに、このようにして得られた上記式(X)で示される2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイル化合物を、塩基性化合物の存在下で有機溶媒中で、30~250℃、好ましくは50~200℃の反応温度で加熱することによって、上記式(V)および(VI)で示される含フッ素アリールエーテルケトン重合体が得られる。

【0100】上記重合反応で使用される有機溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、N,N-ジメチルアセトアミド及びメタノール等の極性溶媒やトルエンなどが挙げられる。これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

【0101】また、有機溶媒における上記式(X)で示される2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイル化合物の濃度は、5~50重量%、好ましくは、10~30重量%である。

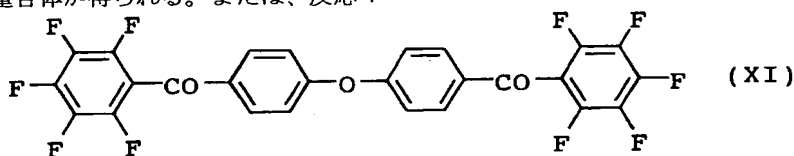
【0102】トルエンや他の同様の溶媒を反応の初期段階に使用する際には、フェノキシド生成の際に副生する水を、重合溶媒に関係なく、トルエンの共沸物として除

去できる。

【0103】本発明において使用される塩基性化合物は、重縮合反応によって生成するフッ化水素を捕集することにより重縮合反応を促進するよう作用する。このような塩基性化合物としては、例えば、炭酸カリウム、炭酸リチウム及び水酸化カリウムが挙げられる。

【0104】また、上記重縮合反応において、塩基性化合物の使用量は、使用される上記式(X)の2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイル化合物1モルに対して、0.5~10モル、好ましくは0.5~5モルである。

【0105】重縮合反応終了後は、反応溶液より蒸発等により溶媒の除去を行ない、必要により留出物を洗浄することによって、所望の重合体を得られる。または、反応*



【0109】で示される4, 4'-ビス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイル)ジフェニルエーテル(以下、「BPDE」とも略称する)を得る。

【0110】上記フリーデルクラフツ反応において、ジフェニルエーテルの使用量は、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイルクロライド1モル当たり、0.4~0.6モル、好ましくは0.45~0.55モルである。すなわち、ジフェニルエーテルの使用量が0.4モル未満では、ジフェニルエーテルに過剰に2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイル基が導入されてしまい好ましくない。これに対して、ジフェニルエーテルの使用量が0.6モルを越えると、未反応のジフェニルエーテルが多量に残り、生産性の面で好ましくない。

【0111】上記フリーデルクラフツ反応において効果的に使用されるフリーデルクラフツ触媒としては、塩化アルミニウム、塩化アンチモン、塩化第二鉄、塩化第一鉄、四塩化チタン、三フッ化ホウ素、四塩化錫、塩化ビスマス、塩化亜鉛、塩化水銀及び硫酸等が挙げられる。また、フリーデルクラフツ触媒の使用量は、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイルクロライド1モルに対して、0.5~10モル、好ましくは1~5モルである。

【0112】上記フリーデルクラフツ反応において使用される有機溶剤としては、酸クロライドと反応しない溶剤が使用できる。このような有機溶剤としては、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、二硫化炭素及びニトロベンゼン等が挙げられる。この有機溶剤における2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイルクロライドの濃度は、1~50重量%、好ましくは5~30重量%である。また、反応は、反応系を攪拌状態に保ちながら、0~150℃、好ましくは0~10

*溶液を重合体の溶解度が低い溶媒中に加えることにより、重合体を固体として沈殿させ、沈殿物を濾過により分離することによって、重合体を得てもよい。

【0106】次に、本発明による含フッ素アリアルエーテルケトン重合体が上記式(VII)で示される際の、含フッ素アリアルエーテルケトン重合体の製造方法を以下に説明する。

【0107】まず、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイルクロライドを、有機溶剤中でフリーデルクラフツ触媒の存在下で、ジフェニルエーテルとフリーデルクラフツ反応させることによって、下記式(XI)：

【0108】

【化39】

0℃の温度で行なわれる。

【0113】このような反応によって得られる生成物は、反応混合物に水を注加し、ジクロロメタン、ジクロロエタンまたは四塩化炭素等の抽出剤で抽出した後、有機層を抽出物から分離し、抽出剤を留去することにより得られる。さらに、この生成物を、必要であれば、メタノールまたはエタノールで再結晶化することによって、白色結晶として得てもよい。

【0114】さらに、このようにして得られた上記式(XI)で示される4, 4'-ビス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイル)ジフェニルエーテル(BPDE)を、塩基性化合物の存在下で有機溶媒中で、下記式(XII)：

【0115】

【化40】



【0116】ただし、R²は上記式(II)及び(I V)における定義と同様である、で示される2価のフェノール化合物と共に加熱することによって、上記式(VI)で示される含フッ素アリアルエーテルケトン重合体を得られる。

【0117】上記反応において、反応温度は、20~150℃、好ましくは50~120℃である。この際、このように低温度で反応することで副反応を抑制し、重合体のゲル化を防止することができる。

【0118】上記重縮合反応で使用される有機溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、N, N-ジメチルアセトアミド及びメタノール等の極性溶媒やトルエンなどが挙げられる。これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

【0119】また、有機溶媒における4, 4'-ビス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイル)ジフェニルエーテルの濃度は、5~50重量%、好ましくは、10~30重量%である。

【0120】トルエンや他の同様の溶媒を反応の初期段階に使用する際には、フェノキシド生成の際に副生する水を、重合溶媒に関係なく、トルエンの共沸物として除去できる。

【0121】本発明において使用される塩基性化合物は、重縮合反応によって生成するフッ化水素を捕集することにより重縮合反応を促進するよう作用し、さらにフェノール化合物をより反応性の高いアニオンに変える作用がある。このような塩基性化合物としては、例えば、炭酸カリウム、炭酸リチウム及び水酸化カリウムが挙げられる。

【0122】また、上記重合反応において、塩基性化合物の使用量は、使用される4, 4'-ビス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイル)ジフェニルエーテル1モルに対して、1~20モル、好ましくは1~10モルである。

【0123】上記重合反応において使用される2価のフェノール化合物としては、上記式(XII)で示されるものであれば特に制限されないが、例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン(以下、「6FBA」という)、ビスフェノールA(以下、「BA」という)、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(以下、「HF」という)、ビスフェノールF(以下、「BF」という)、ハイドロキノン(以下、「HQ」という)、レゾルシノール(以下、「RS」という)および2-(3-オキシフェニル)-2-(4'-オキシフェニル)プロパン(以下、「3, 4'-BA」という)などが挙げられる。また、2価のフェノール化合物の使用量は、4, 4'-ビス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイル)ジフェニルエーテル1モルに対して、0.8~1.2モル、好ましくは0.9~1.1モルである。

【0124】重合反応終了後は、反応溶液より蒸発等により溶媒の除去を行ない、必要により留出物を洗浄することによって、所望の重合体が得られる。または、反応溶液を重合体の溶解度が低い溶媒中に加えることにより、重合体を固体として沈殿させ、沈殿物を濾過により分離することによって、重合体を得てもよい。

【0125】

【実施例】つぎに、実施例を参照しながら、本発明をさらに詳細に説明する。

【0126】なお、下記実施例において、物性の評価は、つぎのようにして行なった。

【0127】NMRスペクトルは、500MHz(¹H)、125MHz(¹³C)または470MHz(

¹⁹F)で操作してVarian Unity 500を用いて記録した。4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンは、¹⁹F-NMR測定用の内部標準として使用した。

【0128】熱安定性は、窒素または空気雰囲気下に20℃/分の加熱速度でPerkin-Elmer TGA7を用いて測定した。

【0129】固有粘度の測定は、0.5dL/gの濃度かつ25℃の温度でジメチルアセトアミド(DMAc)中でOstwald-Fenske粘度計を用いることによって行なった。

【0130】実施例1: 2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロ-4'-ヒドロキシベンゾフェノンの合成
2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロ-4'-メトキシベンゾフェノン6.0g、氷酢酸40mlおよび48%臭化水素水溶液30mlを、コンデンサーを備えた丸底フラスコに供給した。この混合物を一晩還流に供した後、室温にまで冷却した。生成物をジエチルエーテルで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、さらに留去した。留出物をトルエンから再結晶して、3.7g(収率78.8%)の2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロ-4'-ヒドロキシベンゾフェノン(以下、「HPBP」という)を白色結晶として得た。この生成物の融点は、142~143℃であった。また、結晶のNMR化学シフトを表1に示す。

【0131】実施例2: 4-ヒドロキシ-4'-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイル)ジフェニルエーテルの合成

滴下ロートおよび塩化カルシウム乾燥管を備えた250ml容の三つろフラスコに、水酸化ナトリウムの存在下にヨウ化エチルとp-フェノキシフェノールとから合成した4-エトキシジフェニルエーテル3.5g、塩化アルミニウム5.4gおよび乾燥ジクロロエタン30mlを仕込んだ。2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロ安息香酸およびチオニルクロライドから合成された2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイルクロライド3.7gならびに乾燥ジクロロエタン10mlの溶液を、攪拌しながらフラスコ中に徐々に滴下させた。滴下終了後、反応混合物を室温で一晩攪拌した。少量の水を、反応混合物に非常にゆっくり加え、15分間攪拌し続けた。ついで、反応混合物を250mlの水の中に注加し、これをジクロロメタンで抽出した。有機層を集めて、水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、蒸発させた。活性炭処理メタノールからの再結晶により、4-エトキシ-4'-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイル)ジフェニルエーテル(以下、「EPDE」という)の白色結晶を得た(収率60.4%)。

【0132】コンデンサーを備えたフラスコに、EPDE 2.1g、氷酢酸14mlおよび48%臭化水素水溶液11mlを仕込んだ。この混合物を一晩還流させた後、室温にまで冷却した。生成物をエーテルで抽出し、硫

酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、蒸発させた。トルエンからの再結晶によって、4-ヒドロキシ-4'-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイル)ジフェニルエーテル (以下、「HPDE」という) の白色結晶を得た (収率78.8%)。HPDEの融点は、136~*

HPDEおよびBPDEのNMR化学シフト^{a)}

化合物	¹⁹ F化学シフト ^{b)}			¹³ C化学シフト ^{b)}		
	オルソ	メタ	パラ	オルソ	メタ	パラ
HPDE	-144.5	-164.3	-155.0	143.6	137.6	142.3
BPDE	-144.3	-164.0	-154.5	143.7	137.6	142.5

a) ¹⁹F化学シフトは、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン=-110.1 ppmに相当するppmで示される。

¹³C化学シフトは、DMSO-d₆=39.5 ppmに相当するppmで示される。

b) DMSO-d₆の希釈溶液に関して行なわれた。

【0134】実施例3: 4, 4'-ビス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイル)ジフェニルエーテルの合成

ジフェニルエーテル6.8g、塩化アルミニウム26.8gおよび乾燥ジクロロエタン60mlを、滴下ロートおよび塩化カルシウム(CaCl₂)乾燥管を備えた250ml容の三口フラスコに仕込んだ。2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾクロライド18.5gおよび乾燥ジクロロエタン15mlよりなる溶液を、攪拌しながらゆっくりフラスコ中に滴下した。滴下終了後、反応混合物を室温で一晩攪拌した。少量の水を、反応混合物に非常にゆっくり加え、15分間攪拌し続けた。ついで、反応混合物を250mlの水中に注加し、ジクロロメタンで抽出した。有機層を集めて、水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、蒸発させた。活性炭処理しメタノールからの再結晶により、4, 4'-ビス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾイル)ジフェニルエーテル (以下、「BPDE」という) の白色結晶を生成した (収率61.2%)。BPDEの融点は、125~127℃である。結晶のNMR化学シフトを上記表1に示す。

【0135】実施例4

HPBP0.5g、重質炭酸カリウム0.36g、ジメチルアセトアミド(DMAc)2mlおよびトルエン1mlを、ディーンスタークトラップ、コンデンサー、マグネティック攪拌機および窒素供給管を備えた25ml

容の丸底フラスコに仕込んだ。この混合物を160℃に加熱し、トルエンを留去した。この混合物を3時間還流させた。冷却後、この溶液を急速攪拌下に1%の酢酸を含有する水中に注加した。析出した重合体を濾過により捕集し、水洗した後、乾燥した。得られた化合物の収率は90%であった。この化合物の粘度は、ジメチルアセトアミド中で0.5g/dLの濃度、25℃の温度で測定したところ、0.18dL/gであった。また、ジメチルアセトアミドに対する不溶解分は11.5%であった。

【0133】

【表1】

容の丸底フラスコに仕込んだ。この混合物を160℃に加熱し、トルエンを留去した。この混合物を3時間還流させた。冷却後、この溶液を急速攪拌下に1%の酢酸を含有する水中に注加した。析出した重合体を濾過により捕集し、水洗した後、乾燥した。得られた化合物の収率は90%であった。この化合物の粘度は、ジメチルアセトアミド中で0.5g/dLの濃度、25℃の温度で測定したところ、0.18dL/gであった。また、ジメチルアセトアミドに対する不溶解分は11.5%であった。

【0136】実施例5

実施例4の方法において、ジメチルアセトアミドの代わりにN-メチル-2-ピロリジノンをを用いる以外は実施例4と同様にして、HPBPの重合体 (以下、「4F-PEK」という) を製造した。その結果、収率85%、粘度0.23dL/g、ジメチルアセトアミドに対する不溶解分は6.0%であった。また、この4F-PEKのIRスペクトルを図3に示す。

実施例6~10

実施例4の方法において、HPBP0.5gの代わりにHPDE0.5gを用い、表2に示す条件下で重合を行う以外は実施例4と同様にして、重合体を製造した。その結果を表2に示す。

【0137】

【表2】

HPDEの重合結果

実施例	塩基性化合物	濃度 (%)	温度 (°C)	時間 (時間)	粘度* (dL/g)	DMAc中の不溶解分 (%)	収率 (%)
6	K ₂ CO ₃	25	120/80	2/20	0.23	0	81
7	K ₂ CO ₃	25	160	3	0.37	6.3	83
8	K ₂ CO ₃	25	120	20	0.18	0	80
9	K ₂ CO ₃	25	140	20	0.44	6.1	80
10	K ₂ CO ₃	10	160	3	0.21	0.6	80

* 粘度は、DMAc中で0.5g/dLの濃度、25°Cの温度で測定した。

【0138】実施例11

実施例4の方法において、HPBP0.5gの代わりにHPDE0.5gを用い、さらにジメチルアセトアミドの代わりにN-メチル-2-ピロリジノンを用いる以外は実施例4と同様にして、HPDEの重合体（以下、「4F-PEEK」という）を製造した。その結果、収率82%、粘度0.53dL/g、ジメチルアセトアミドに対する不溶解分0.2%であった。また、この4F-PEEKの¹⁹F-NMRスペクトルおよびIRスペクトルを、それぞれ、図1および図4に示す。なお、¹⁹F*

*-NMRスペクトルにおいて、¹⁹F化学シフトは4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン=-110.1ppmに相当するppmで示される。

【0139】実施例12

実施例5で得られた4F-PEEKおよび実施例11で得られた4F-PEEKの熱安定性を測定したところ、表3及び4に示す結果が得られた。

【0140】

【表3】

4F-PEEKおよび4F-PEEKの熱安定性

重合体	窒素中での10%減 (°C)	600°C、窒素中での炭化物の生成 (重量%)	空気中での10%減 (°C)	600°C、空気中での炭化物の生成 (重量%)
4F-PEEK	443	58	421	52
4F-PEEK	559	82	553	62

注) TGAは、20°C/分の加熱速度で行なった。

【0141】

【表4】

4F-PEEKおよび4F-PEEKのDSCデータ

重合体	T _g (°C)	T _m (°C)
4F-PEEK	181	ND
4F-PEEK	166	285

注1) DSCは、窒素中で50°Cから350°Cまで20°C/分の加熱速度で行なった。

注2) ND: 検出されず。

【0142】実施例13~20

トルエンから再結晶により精製された6FBA 1.2g (またはBA 0.82g, HF 1.25g, BF 0.71g, HQ 0.39g, RS 0.39gまたは3, 4'-BA 0.82g)、重質炭酸カリウム1.48g、DMAc 1.3mlおよびトルエン10mlを、ディーンスタークトラップ、コンデンサー、マグネティック攪拌機および窒素供給管を備えた100ml容の三つ口丸底フラスコに仕込んだ。この混合物を160°Cに加熱し、2時間還流に供し、ついでトルエンを留

去した。実施例3で合成されたBPDE 2.0gをこの混合物に添加し、表5に示す条件下で重合を行なった。冷却後、この溶液を急速攪拌下に1%酢酸を含有する水中に注加した。析出した重合体を濾過により捕集し、水洗した後、乾燥した。その結果を表5に示す。また、実施例14で得られた重合体の¹⁹F-NMRスペクトルを図2に示し、さらに実施例14~19で得られた重合体のIRスペクトルを図5~10にそれぞれ示す。なお、¹⁹F-NMRスペクトルにおいて、¹⁹F化学シフトは4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン=-110.

1 ppmに相当するppmで示される。

*【表5】

【0143】

*
重合結果

実施例	重合体略号	濃度 (%)	温度 (°C)	時間 (時間)	粘度* (dL/g)	収率 (%)
13	BPDE-6FBA	25	80	20	0.22	91
14	BPDE-6FBA	25	100	20	0.31	92
15	BPDE-BA	25	80	20	0.19	90
16	BPDE-HF	25	80	20	0.37	99
17	BPDE-BF	25	80	20	0.35	93
18	BPDE-HQ	25	80	20	0.28	89
19	BPDE-RS	25	80	20	0.35	88
20	BPDE-(3,4'-BA)	25	80	20	0.61	94

注1) 粘度は、DMAc中で0.5g/dLの濃度、25°Cの温度で測定した。

注2) アスタリスクは、不溶部分を含む重合体を示す。

【0144】実施例21

※ころ、表6及び7に示す結果が得られた。

実施例14～20で得られたBPDEの重合体（以下、20 【0145】

「8F-PEKEK」という）の熱安定性を測定したと※ 【表6】

8F-PEKEKの熱安定性

実施例	重合体略号	窒素中での600°C、窒素中での炭化		空気中での600°C、空気中での炭化	
		10%減 (°C)	物の生成 (重量%)	10%減 (°C)	物の生成 (重量%)
14	BPDE-6FBA	524	62	518	60
15	BPDE-BA	499	66	509	69
16	BPDE-HF	533	79	535	73
17	BPDE-BF	502	72	496	68
18	BPDE-HQ	524	70	505	59
19	BPDE-RS	599	90	544	66

注) TGAは、20°C/分の加熱速度で行なった。

【0146】

【表7】

8F-PEKEKのDSCデータ

実施例	重合体略号	Tg (°C)	Tm (°C)
14	BPDE-6FBA	174	ND
15	BPDE-BA	170	ND
16	BPDE-HF	239	ND
17	BPDE-BF	162	ND
18	BPDE-HQ	163	327
19	BPDE-RS	152	338
20	BPDE-(3,4'-BA)	155	ND

注1) DSCは、窒素中で50°Cから350°Cまで20°C/分の加熱速度で行なった。

注2) ND: 検出されず。

【0147】実施例22

50 実施例14～17及び20で得られたBPDEの重合体

の誘電率 (ϵ) を、1 MHz の周波数で、25℃の温度で、インピーダンス測定法によって測定し、その結果を下記表8に示す。

*

実施例	重合体略号	誘電率 (ϵ)
14	BPDE-6FBA	3.06
15	BPDE-BA	3.12
16	BPDE-HF	3.52
17	BPDE-BF	2.87
20	BPDE-(3,4'-BA)	3.11

【0149】

【発明の効果】 上述したように、本発明の低誘電性樹脂組成物は、式(I)で示される含フッ素アリールエーテルケトン重合体を含むことを特徴とするものである。したがって、本発明の低誘電性樹脂組成物は、優れた電気的特性（低誘電性）及び耐熱性を有する式(I)で示される含フッ素アリールエーテルケトン重合体を含むので、耐熱性と低誘電性を兼ね備えており、コーティング用組成物などとしておよび配線基板や絶縁材料等の高周波電子部品に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例11で得られた4F-PEEKの ^{19}F -NMRスペクトルである。

【図2】 実施例14で得られたBPDE-6FBAの ^{19}F -NMRスペクトルである。

【図3】 実施例5で得られた4F-PEEKのIRスペ

クトルである。

【図4】 実施例11で得られた4F-PEEKのIRスペクトルである。

【図5】 実施例14で得られたBPDE-6FBAのIRスペクトルである。

【図6】 実施例15で得られたBPDE-BAのIRスペクトルである。

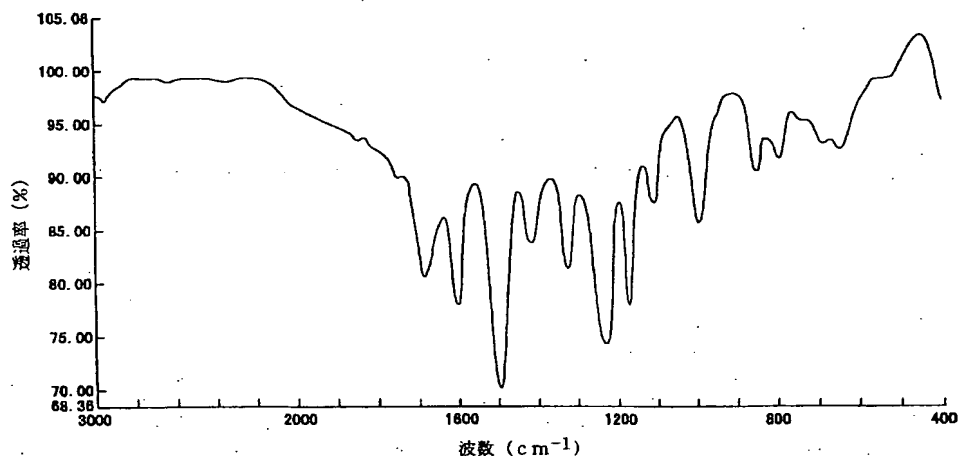
【図7】 実施例16で得られたBPDE-HFのIRスペクトルである。

【図8】 実施例17で得られたBPDE-BFのIRスペクトルである。

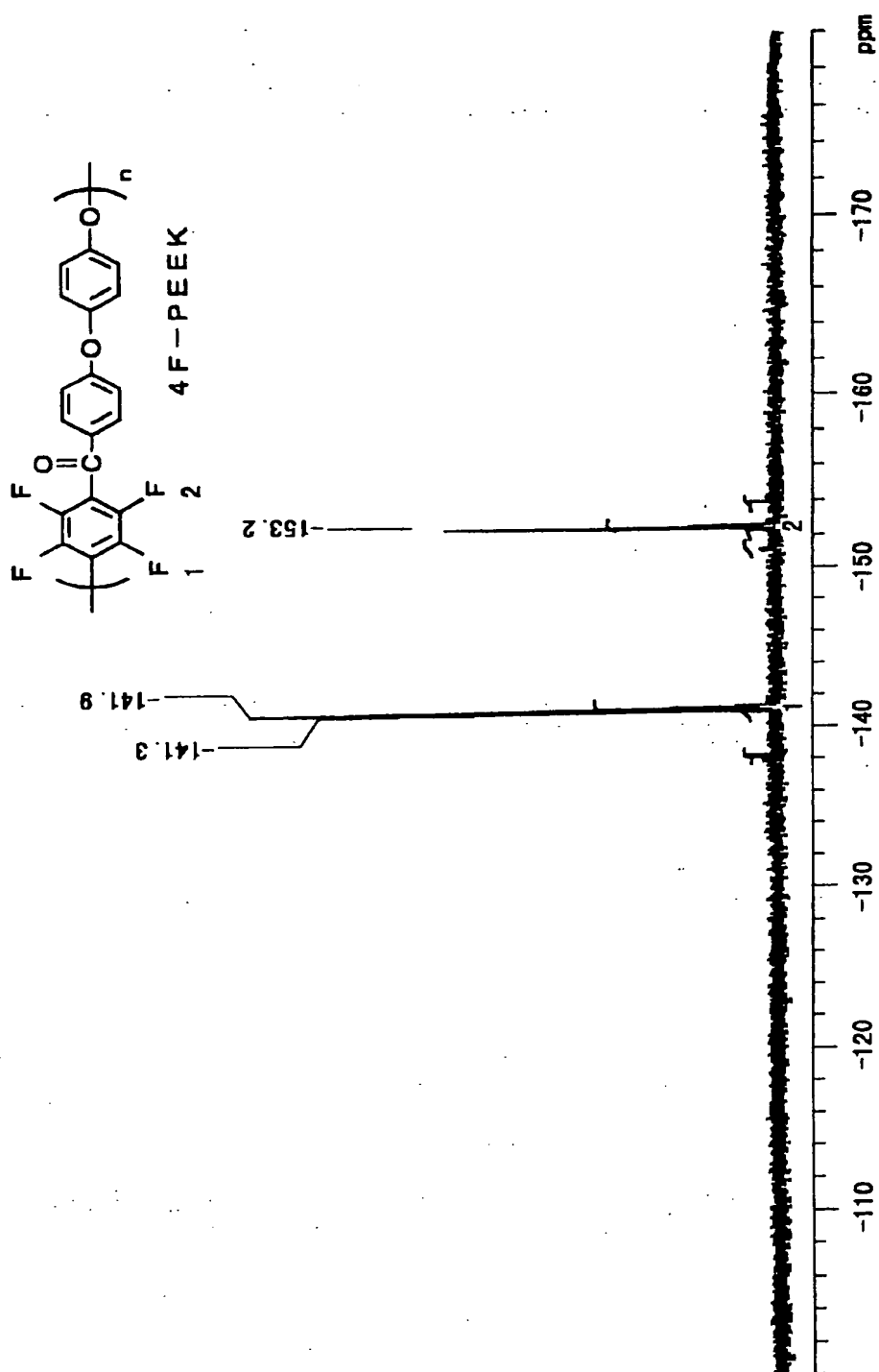
【図9】 実施例18で得られたBPDE-HQのIRスペクトルである。

【図10】 実施例19で得られたBPDE-RSのIRスペクトルである。

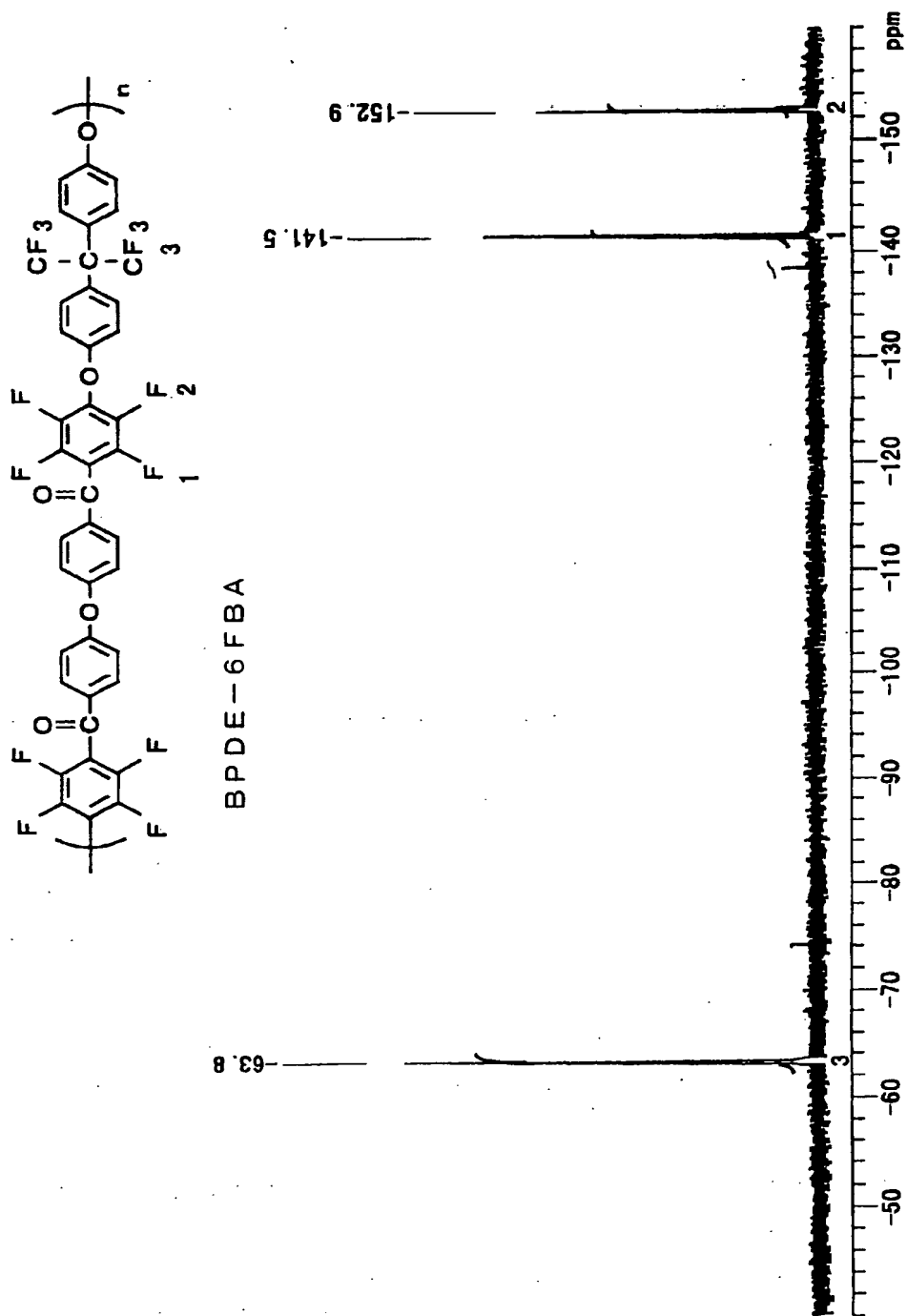
【図3】



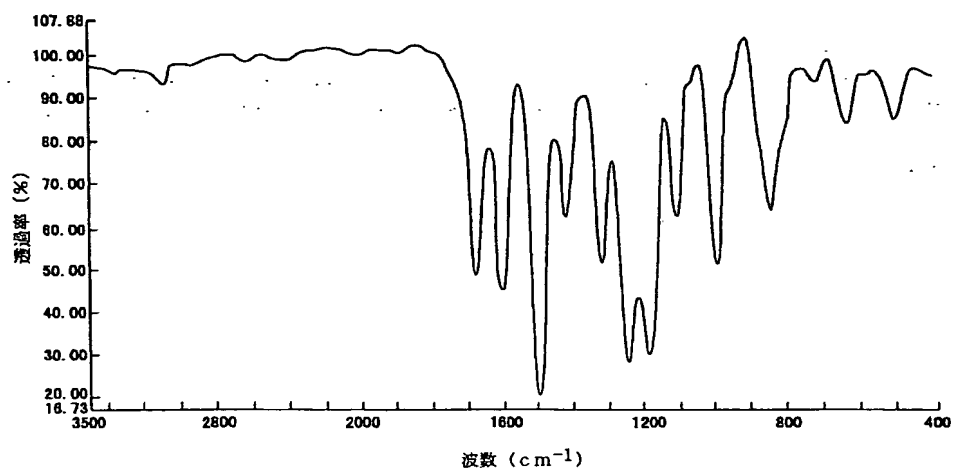
【図1】



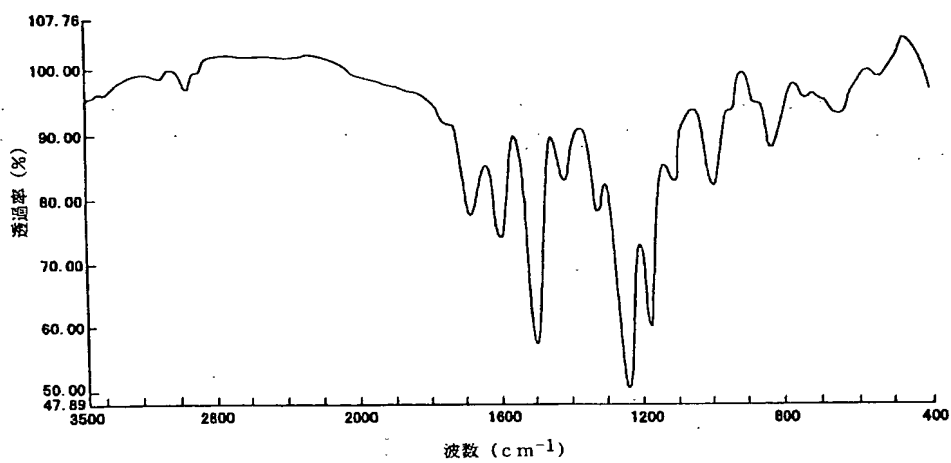
【図2】



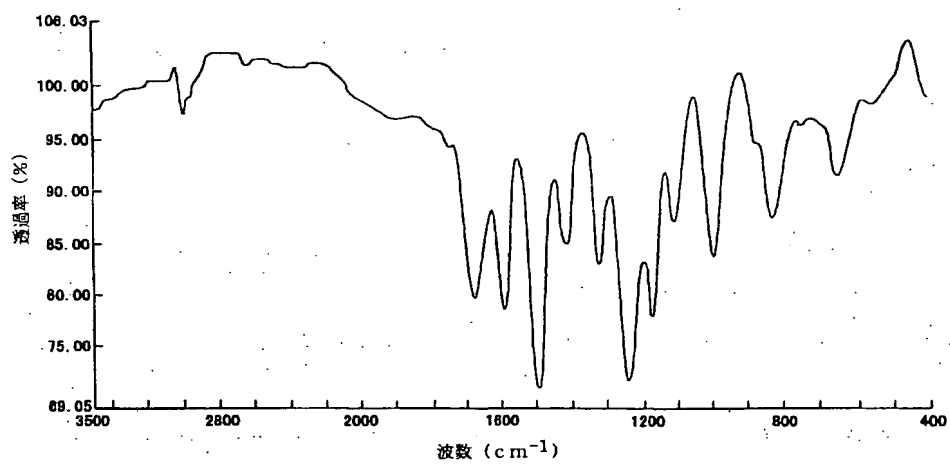
【図4】



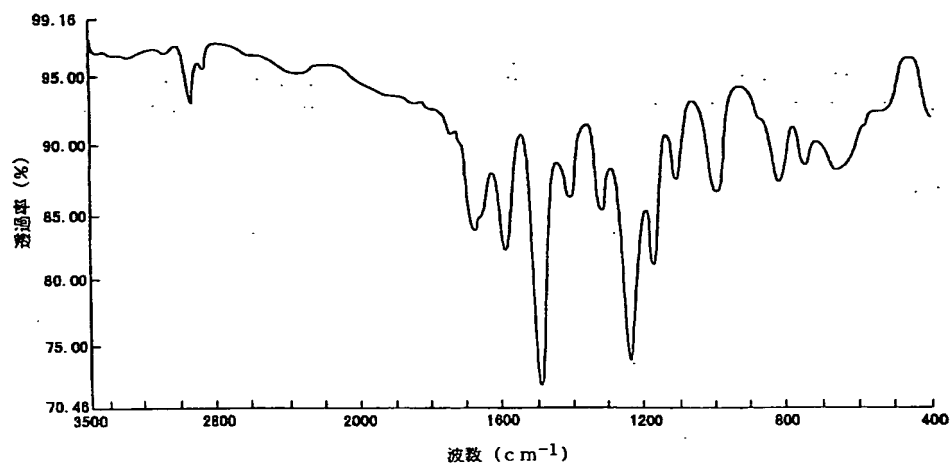
【図5】



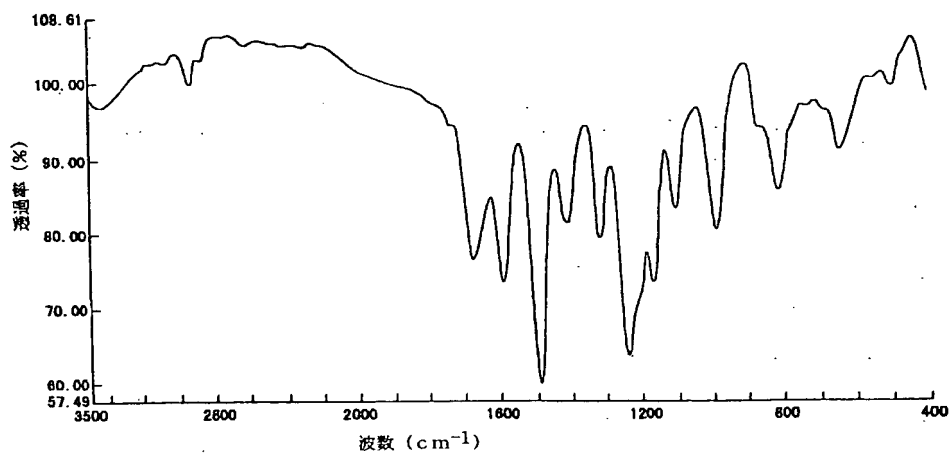
【図6】



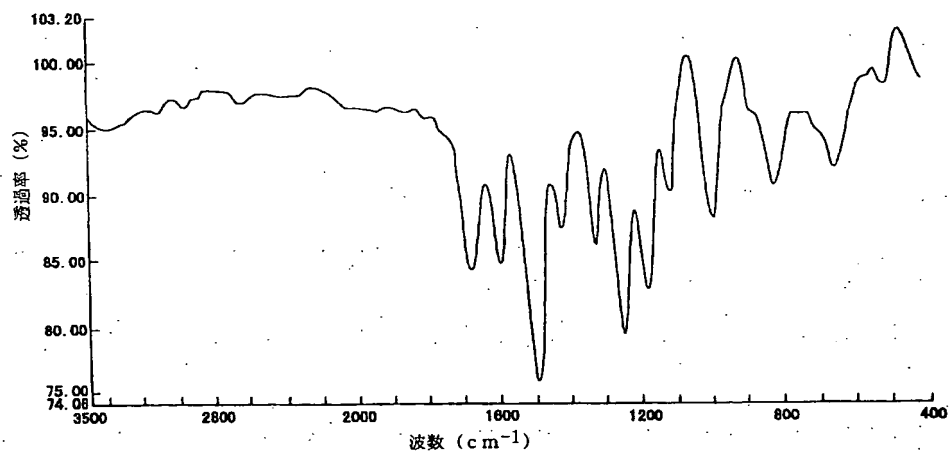
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【図10】

